UNIVERSITATEA „AL.I.CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE MATEMATICĂ ȘI FIZICĂ

MITACHI STRAT

SPECTROSCOPIE ȘI LASERI

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1988

J 17.718

UNIVERSITATEA „Al.I.CUZA" IASI
FACULTATEA DE MATEMATICA SI FIZICA

Dr. MITACHI STRAT

SPECTROSCOPIE
S I
L A S E R I

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

054013
B.C.U. - IASI

- 1 9 8 7 -

I. 35.320
Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi
Bibl. Facultăţii de fizică
T. II 17.718

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL 1

Caracteristici generale ale nivelurilor de energie

§.1. Niveluri de energie degenerate și nedegenerate

Sistemele atomice pot fi caracterizate din punct de vedere energetic cu ajutorul nivelelor de energie, nivele ce corespund stărilor staționare în care pot să se găsească. Stările staționare ale sistemelor atomice au fost definite și caracterizate cu ajutorul mecanicii cuantice.

Energia totală a unui sistem atomic aflat într-o anumită stare staționară este constantă în timp. Cercetările teoretice și experimentale au arătat că unei anumite valori ale energiei unui sistem atomic (atomi, atomi excitați, ioni, molecule, ioni moleculari, etc) îi poate corespunde fie o anumită stare staționară bine determinată, fie mai multe stări staționare care se deosebesc între ele prin anumite proprietăți.

Dacă pentru o valoare dată a energiei unui anumit nivel îi corespunde o singură stare staționară pentru sistemul atomic considerat, atunci în spectroscopie un asemenea nivel de energie se numește nivel de energie nedegenerat. Dacă la o valoare dată a energiei corespund mai multe stări staționare, atunci nivelul respectiv de energie este degenerat. Numărul stărilor staționare ce corespund unei anumite valori E_i a energiei, poartă denumirea de grad de degenerescență. Natural, pentru nivele nedegenerate acest grad de degenerescență va fi egal cu unitatea, iar pentru nivele degenerate, gradul de degenerescență este mai mare decît unitatea.

Drept exemplu de sistem atomic cu nivele de energie

nedegenerate putem considera în primă aproximație molecula biatomică, care poate fi comparată cu un sistem fizic cu un singur grad de libertate și care efectuează oscilații armonice în jurul poziției de echilibru (oscilatorul armonic liniar). Așa cum rezultă din mecanica cuantică, nivelele de energie nedegenerate ce corespund unui oscilator armonic liniar sînt echidistante.

Un exemplu de sistem fizic cu nivele de energie degenerate îl constituie electronul din atomul de hidrogen sau cel din ionul moleculei de hidrogen (H_2^+), electron care se mișcă sub acțiunea forțelor electrice în lipsa unor interacțiuni magnetice. Pentru acest sistem atomic putem face și sublinierea că nivelele de energie sînt dublu degenerate, aceasta datorită existenței spinului electronic. Dealtfel, pentru completarea păturilor electronice ale atomilor și moleculelor este totdeauna necesar un număr par de electroni.

Intrucît în cîmp electric energia electronului nu depinde de orientarea spinului, ridicarea degenerării sistemului atomic considerat mai sus se poate face de exemplu, prin aplicarea unui cîmp magnetic exterior, deoarece în acest caz energia electronului depinde de faptul dacă spinul este orientat paralel sau antiparalel cu cîmpul. Deosebirea decurge din faptul că asupra momentului magnetic propriu al electronului acționează cîmpul magnetic aplicat.

In conformitate cu legile fizicii statistice, numărul de sisteme atomice cărora le corespund aceeași valoare a energiei este proporțional cu gradul de degenerescență a nivelului de energie considerat. De aceea gradul de degenerescență în spec-

troscopie mai poartă denumirea de pondere statistică şi se notează cu g.

In mecanica cuantică un sistem atomic oricît de complicat poate fi caracterizat cu ajutorul unei funcţii de undă totale Ψ, funcţie care depinde de coordonate. In acest caz gradul de degenerescenţă este determinat de numărul g de funcţii de undă independente ce corespund valorii date a energiei E_i şi care sînt soluţiile ecuaţiei ondulatorii scrisă sub forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

în care $\hat{H}$ este operatorul energiei, iar E valorile posibile ale energiei, adică valorile proprii ale operatorului energiei.

Legat de cele arătate mai sus, un nivel de energie este nedegenerat dacă pentru $E = E_i$ ecuaţia (1) admite o singură soluţie, $\Psi = \Psi_i (g = 1)$; nivelul de energie va fi degenerat dacă pentru $E = E_i$ ecuaţia (1) are g soluţii Ψ independente Ψ_{i1}, Ψ_{i2}, . . . , Ψ_{ig}. Facem de asemenea sublinierea că în alegerea funcţiilor de undă (adică a soluţiilor independente) există o anumită situaţie aleatorie, deoarece la aceeaşi valoare a energiei E_i, corespund nu numai stări descrise de funcţiile de undă $\Psi_{i\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, \ldots, g$) ci şi stări care corespund superpoziţiei acestora şi prin urmare funcţiile de undă corespunzătoare vor rezulta din combinaţiile liniare ale funcţiilor, $\Psi_{i\alpha}$. Deci vom putea alege alte g funcţii independente sub forma:

$$\Psi_{i\beta} = \sum_{\alpha=1}^{g} C_{\beta\alpha} \Psi_{i\alpha} \quad (\beta = 1, 2, \ldots g) \qquad (2)$$

Intensităţi în spectre

§.2. Probabilităţi de tranziţie

Tranziţiile sistemelor atomice dintr-o stare staţionară

în alta pot fi de două feluri: radiative şi neradiative. Tranziţiile radiative sînt totdeauna însoţite de absorbţie sau emisie de radiaţie. Tranziţiile dintr-o stare staţionară de energie mai mare, într-o stare de energie inferioară se pot produce de la sine, fără acţiuni din exterior, şi se numesc tranziţii de emisie spontană. Tranziţiile însoţite de emisie de radiaţie pot fi şi forţate atunci cînd acestea au loc sub acţiunea unor radiaţii exterioare (a fotonilor). Uneori tranziţiile forţate însoţite de emisie de radiaţii se mai numesc şi tranziţii induse.

Tranziţiile însoţite de absorbţie de radiaţii sînt numai forţate deoarece se produc doar sub acţiunea unor radiaţii exterioare. Prin urmare tranziţiile radiative dintre două nivele de energie date, cel superior E_k şi cel inferior E_i pot fi caracterizate cu ajutorul probabilităţii de emisie spontană, probabilităţi de emisie forţată şi probabilităţi de absorbţie. In fig.1 sînt reprezentate schematic actele de absorbţie şi emisie între nivelele de energie considerate ale unui sistem atomic oarecare.

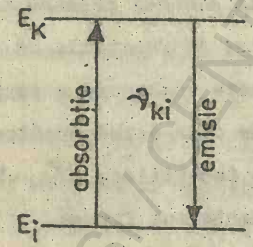


Fig.I.1.Absorbţie şi emisia de radiaţie la trecerea unui sistem atomic dintr-o stare staţionară în alta

Frecvenţa fotonilor absorbiţi sau emişi poate fi determinată cu ajutorul relaţiei:

$$\nu_{ki} = \frac{1}{h}(E_k - E_i) \qquad (3)$$

Numărul de fotoni emişi spontan în unitate de timp va fi proporţional cu numărul de sisteme atomice ce posedă o energie egală cu energia nivelului superior E_k, adică cu populaţia nivelului superior N_k şi acest

lucru îl putem scrie astfel:

$$n_{ki}^{(sp)} = A_{ki} N_k \qquad (4)$$

Constanta de proporţionalitate

$$A_{ki} = \frac{n_{ki}^{(sp)}}{N_k} \qquad (5)$$

este egală cu numărul de fotoni de frecvenţă ν_{ki} emişi spontan în unitatea de timp care revin unei particule excitate de energie E_k sau altfel spus, constanta de proporţionalitate este egală cu fracţiunea din numărul de sisteme atomice aflate pe nivelul E_k care emit spontan fotoni de frecvenţă ν_{ki}. Această constantă de proporţionalitate poartă denumirea de probabilitate de emisie sau coeficientul lui Einstein pentru emisie spontană. Dimensiunea acestei mărimi A_{ki} este s^{-1}, deoarece a fost definită ca fiind egală cu numărul de fotoni emişi în unitate de timp.

In mod analog, numărul de fotoni absorbiţi în unitatea de timp $n_{ik}^{(abs)}$ este proporţional cu populaţia N_i a nivelului inferior, adică cu numărul de sisteme atomice cu energie E_i şi întrucît fenomenul de absorbţie este un proces forţat, va fi proporţional şi cu densitatea de radiaţie $\rho(\nu_{ki})$ de frecvenţă dată. Prin densitatea de radiaţie $\rho(\nu_{ki})$ înţelegem numărul de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ki}$ din unitatea de volum.

$$n_{ik}^{abs} = B_{ik} N_i \rho(\nu_{ki}) \qquad (6)$$

Constanta de proporţionalitate B_{ik} definită de relaţia:

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu_{ki})} \frac{n_{ik}^{abs}}{N_i} \qquad (7)$$

este dată de numărul de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ki}$ absorbiţi

în unitatea de timp şi raportaţi la o particulă de energie E_i şi la unitatea de densitate de radiaţie. Această constantă de proporţionalitate se numeşte coeficientul lui Einstein pentru absorbţie sau probabilitatea de absorbţie calculată pentru unitatea de densitate de radiaţie $\rho(\nu_{ki})$.

In cazul tranziţiilor forţate însoţite de emisie de radiaţie, numărul de fotoni $n_{ki}^{(forţ)}$ de frecvenţă ν_{ki} emişi în unitatea de timp ca urmare a acţiunii radiaţiei de densitate $\rho(\nu_{ki})$ va fi dat de relaţia:

$$n_{ki}^{(forţ)} = B_{ki} N_k \rho(\nu_{ki}) \qquad (8)$$

în care constanta de proporţionalitate

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu_{ki})} \frac{n_{ki}^{(forţ)}}{N_k} \qquad (9)$$

poartă denumirea de probabilitate de emisie forţată sau coeficientul lui Einstein de emisie forţată.

Folosind relaţiile (4), (6) şi (8) putem stabili expresia care să ne dea energia radiaţiei emisă sau absorbită în unitate de timp. In procesul de emisie spontană energia emisă în unitatea de timp (puterea de emisie spontană) va fi dată de relaţia:

$$P_{ki} = A_{ki} N_k \; h \nu_{ki} \qquad (10)$$

Energia absorbită în unitatea de volum şi unitatea de timp (puterea de absorbţie) într-o tranziţie a unui sistem atomic care-care însoţit de fenomenul de absorbţie va si scrisă sub forma:

$$P_{ik} = B_{ik} N_i \rho(\nu_{ki}) \cdot h\nu_{ki} \qquad (11)$$

In cazul procesului de emisie forţată, energia emisă în unitatea de volum şi de timp (puterea de emisie forţată) poate fi expri-

mată astfel:

$$P'_{ki} = B_{ki} \; N_k \; \rho(\nu_{ki}) \, h \, \nu_{ki} \qquad (12)$$

Folosindu-ne de relaţiile (10) şi (12) putem să găsim energia totală emisă în unitate de timp şi în unitatea de volum ca fiind egală cu:

$$P = P_{ki} + P'_{ki} = N_k \left[A_{ki} + B_{ki} \, \rho(\nu_{ki}) \right] h \nu_{ki} \qquad (13)$$

Intr-un proces staţionar energia emisă în unitatea de timp şi în unitate de volum trebuie să fie egală cu energia absorbită în aceleaşi condiţii, prin urmare putem să scriem următoarea egalitate:

$$N_k \left[A_{ki} + B_{ki} \, \rho(\nu_{ki}) \right] = B_{ik} \; N_i \; \rho(\nu_{ki}) \qquad (14)$$

In cazul existenţei echilibrului termodinamic sistemele atomice sînt distribuite pe nivelele energetice conform legii de distribuţie a lui Boltzman. Folosindu-ne de legea lui Boltzman

$$N_k = g_k \, N_0 A \, e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

în care A este un factor, acelaşi pentru toate nivelele şi care depinde doar de temperatura absolută T, putem scrie populaţia relativă pentru două nivele E_i şi E_k sub forma:

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} \cdot e^{-\frac{E_k - E_i}{kT}} = \frac{g_k}{g_i} \cdot e^{+\frac{h\nu_{ki}}{kT}} \qquad (15)$$

Densitatea de radiaţie $\rho(\nu_{ki})$ care determină fenomenul de emisie forţată sau cel de absorbţie în cazul existenţei echilibrului termodinamic trebuie să satisfacă legea lui Planck

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{8\pi h \, \nu_{ki}^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - 1} \qquad (16)$$

In relaţiile (15) şi (16) k - reprezintă constanta lui Boltzman iar g_k şi g_i sînt ponderile statistice ale nivelului de energie superior şi respectiv inferior definite în paragraful precedent.

Intrebuinţînd legea lui Boltzman scrisă sub forma (15), putem scrie condiţia (14) pe care o satisface un proces staţionar în modul următor:

$$A_{ki} + B_{ki}\,\rho(\nu_{ki}) = \frac{g_i}{g_k} \cdot e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} \cdot B_{ik}\,\rho(\nu_{ki}) \qquad (17)$$

de unde

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{A_{ki}}{\frac{g_i}{g_k} B_{ik}\, e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - B_{ki}} \qquad (18)$$

Analizînd relaţia (18) putem face următoarele observaţii. In cazul cînt temperatura $T \to \infty$, conform legilor cunoscute va trebui ca şi densitatea de radiaţie $\rho(\nu_{ki})$ să tindă la infinit. Ori, acest lucru impune condiţia ca numitorul relaţiei (18) să devină egal cu zero. Această situaţie se va realiza numai atunci cînd

$$\frac{g_i}{g_k} \cdot B_{ik} = B_{ki}$$

Condiţia impusă ne permite să stabilim o relaţie simplă între probabilităţile de absorbţie şi de emisie forţată sub forma:

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} \cdot B_{ki} \qquad (19)$$

In aceste condiţii relaţia (18) poate fi scrisă astfel:

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{g_k}{g_i} \cdot \frac{A_{ki}}{B_{ik}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - 1} \qquad (20)$$

Intrucît relaţiile (20) şi (16) definesc aceeaşi mărime ele

trebuie să coincidă. Din comparaţia acestora obţinem:

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h \nu^3_{ki}}{c^3} B_{ik} \qquad (21)$$

Relaţiile (19) şi (21) ne dau legătura dintre cei trei coeficienţi a lui Einstein A_{ki}, B_{ki} şi B_{ik}. Prin urmare putem descrie procesele de emisie spontană, emisie forţată şi absorbţie cunoscînd doar una din probabilităţile enumerate mai sus.

Revenind la relaţia (15) facem sublinierea că factorul exponenţial depinde de temperatură în mod diferit, după cum diferenţa de energie $E_k - E_i = \Delta E$ este mică sau mare în comparaţie cu kT. Dacă diferenţa de energie este mult mai mică decît kT, adică

$\frac{\Delta E}{kT} \ll 1$, atunci exponenţiala este apropiată de unitate şi o putem scrie sub forma:

$$e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \qquad (22)$$

Prin urmare, observăm că populaţiile (numărul de sisteme atomice aflate pe diferite nivele) nivelelor depind în mică măsură de temperatura. Modificările populaţiilor care se produc odată cu schimbarea temperaturii vor fi proporţionale cu $\frac{1}{T}$.

In cazul cînd $\frac{\Delta E}{kT} \gg 1$ exponenţiala din relaţia (15) depinde foarte pronunţat de temperatură. Totuşi şi în această situaţie numărul de sisteme atomice aflate pe diferite nivele de energie ale stărilor excitate este cu mult mai mic decît al celor care se află pe nivelul fundamental.

§.3. Radiaţia de dipol

Tranziţiile sistemelor atomice dintr-o stare staţionară în alta însoţite de absorbţie sau emisie de radiaţie pot fi caracterizate cu ajutorul momentelor electrice sau magnetice ale

BIBLIOTECA DE FIZICA

tranzițiilor considerate. Din punct de vedere clasic prin moment electric sau magnetic al tranziției înțelegem variația momentului electric sau magnetic al sistemului atomic considerat. Diversele tipuri de radiații emise sau absorbite pot fi clasificate în funcție de natura momentului care variază. De fapt o asemenea clasificare se păstrează și în teoria cuantică.

Conform electrodinamicii clasice energia totală a radiației emise în unitate de timp și în toate direcțiile în cazul unor oscilații armonice ale sarcinei electrice (oscilatorului) este dată de relația:

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\,|\vec{r}|^2 \qquad (23)$$

unde prin $\vec{r}$ am notat accelerația sarcinei electrice în mișcare (a electronului). Relația (23) este obținută în condițiile în care sarcina $\pm e$ efectuează oscilații armonice liniare cu amplitudinea a și cu pulsație $\omega = 2\pi\nu$ în jurul poziției de echilibru determinată de vectorul de poziție $\vec{r}_0$ (fig.2).

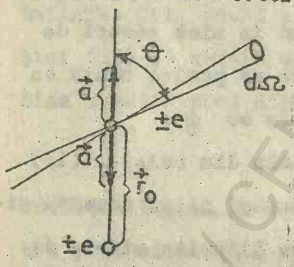


Fig.I.2. Oscilațiile dipolului electric

$$\vec{r} = \vec{a}\cos(\omega t + \varphi) \qquad (24)$$

Momentul de dipol corespunzător va fi egal cu:

$$\vec{\mu} = \pm e\,\vec{r} = \pm e\,\vec{a}\cos(\omega t + \varphi) = \vec{\mu}_0\cos(\omega t + \varphi)$$

Dacă derivăm de două ori în raport cu timpul relația (24) și ceeace obținem introducem în (23) atunci pentru puterea de emisie medie a radiației de frecvență $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ obținem expresia:

$$\overline{P} = \frac{2}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\,\omega^4 |a|^2 \overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{1}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\,\omega^4 |a|^2 \qquad (25)$$

Aici am ţinut cont de faptul că valoarea medie a lui $\cos^2(\omega t + \varphi)$ este 1/2.

Observăm că energia radiată de oscilator în unitate de timp şi în toate direcţiile, conform teoriei clasice este proporţională cu puterea a patra a frecvenţei şi cu patratul amplitudinii vibraţiilor.

Dacă dorim să exprimăm energia emisă în unitate de timp de oscilator după o direcţie preferenţială care face un unghi oarecare θ cu direcţia după care se produc oscilaţiile într-un unghi solid $d\Omega$ (fig.I-2), atunci relaţia (25) poate fi scrisă sub forma:

$$d\bar{P} = \frac{e^2}{8\pi c^3} \omega^4 |a|^2 \sin^2 \theta \, d\Omega \qquad (26)$$

Integrînd $\sin^2 \theta$ după întreg unghiul spaţial avem:

$$\int \sin^2 \theta \, d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2 \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{8\pi}{3}$$

Deci dacă integrăm ecuaţia (26) vom obţine din nou relaţia (25) care ne dă energia emisă de oscilator în unitate de timp şi în toate direcţiile. Analizînd relaţia (26) putem face o subliniere foarte importantă. Energia emisă de oscilator de-a lungul direcţiei după care se fac oscilaţiile sarcinilor electrice ($\theta = 0$) este egală cu zero şi va fi maximă după o direcţie perpendiculară la direcţia după care se fac oscilaţiile.

Dacă notăm cu $e\,a = \mu_0$, atunci relaţia (25) o putem scrie sub forma:

$$P = \frac{1}{3c^3} \omega^4 |\mu_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 |\mu_0|^2 \qquad (27)$$

care este valabilă nu numai pentru o singură sarcină electrică

ce oscilează cu frecvenţa ν ci pentru un sistem de asemenea sarcini caracterizat prin momentul de dipol,

$$\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i \qquad (28)$$

unde prin $\vec{r}_i$ am notat raza vectoare a sarcinii i.

Pentru un atom relaţia (28) se scrie astfel:

$$\vec{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i$$

unde $\vec{r}_i$ este raza vectoare a electronului i faţă de nucleul considerat fix. Pentru o moleculă aceeaşi relaţie o vom putea exprima în felul următor:

$$\vec{P} = e \sum Z_\lambda \vec{R}_\lambda - e \sum_k \vec{r}_k$$

Aici $\vec{R}_\lambda$ - sînt razele vectoare ale nucleelor, iar $\vec{r}_k$ - razele vectoare ale electronilor faţă de centrul de greutate al moleculei considerate.

Dacă vrem să aflăm numărul de fotoni emişi în cazul unei energii radiante definite de relaţia (27), atunci relaţia respectivă o vom împărţi la energia unui foton, $h\nu$. In aceste condiţii avem:

$$\frac{\bar{P}}{h\nu} = \frac{16\,\bar{\pi}^4}{3\,h\,c^3} \cdot \nu^3 |\mu_0|^2 \qquad (29)$$

Dar, conform relaţiei (4), numărul de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ki}$ emişi în unitate de timp de un sistem liber (nr. fotonilor ce revin unei particule excitate) nu este altceva decît probabilitatea emisiei spontane, A_{ki}. Înlocuind $\mu_0 = e a$ prin $2\mu_{ki}$ corespunzător tranziţiei între nivelele de energie E_k şi E_i relaţia (29) devine:

$$A_{ki} = \frac{P_{ik}}{h\nu} = \frac{64\,\bar{\pi}^4}{3\,h\,c^3} \cdot \nu^3 |\mu_{ki}|^2 \qquad (30)$$

Expresia (30) este o relaţie fundamentală în spectroscopie şi determină probabilitatea emisie spontane.

In cazul unei tranziţii electronice, pentru o evaluare grosieră a mărimii A_{ki}, putem lua: μ_{ki} = ca. şi a = 1 Å ; $\frac{\nu}{c}$ = 25.000 cm^{-1} pentru λ = 4000 Å. Introducînd aceste mărimi în ecuaţia (30) găsim:

$A_{ki} \approx 1{,}115 \cdot 10^{8}\ s^{-1}$,ceeace corespunde unui timp de viaţă al stării excitate de aproximativ 10^{-8} s.

In cazul cînd luăm în consideraţie tranziţiile sistemelor atomice între nivele de energie degenerate E_k şi E_i tranziţiile spontane $k\alpha \to i\beta$ dintre diversele stări corespunzătoare acestor nivele ($\alpha = 1, 2, \ldots g_k$ şi $\beta = 1, 2, \ldots g_i$) pot fi caracterizate de probabilităţile de emisie spontană date de relaţia:

$$A_{k\alpha,\ i\beta} = \frac{64\,\pi^4}{3\,h\,c^3} \cdot \nu^3 |\mu_{k\alpha,\ i\beta}|^2 \qquad (31)$$

unde $\mu_{k\alpha,\ i\beta}$ - este momentul de dipol al tranziţiei $k\alpha \to i\beta$

§-4. Tăriile oscilatorilor

In spectroscopie se foloseşte frecvent noţiunea de tărie a oscilatorului definită de raportul dintre probabilitatea reală a tranziţiei emisiei spontane A_{ki} şi valoarea A_0 a probabilităţii de tranziţie corespunzătoare amortizării oscilaţiilor sarcinilor electrice ale oscilatorului clasic.

$$f_{ki} = \frac{A_{ki}}{A_0} = \frac{A_{ki}}{\delta_0} = \frac{\delta}{\delta_0} \qquad (32)$$

In cele ce urmează vom argumenta relaţia de definiţie (32). Conform electrodinamicei clasice energ'a iniţială a unui oscilator datorită pierderilor de energie prin radiaţie, va descreş-

te în timp după o lege exponențială

$$U = U_0 \, e^{-\gamma_0 t} \qquad (33)$$

în care coeficientul de amortizare γ_0 nu depinde de amplitudinea inițială și de energia inițială a oscilațiilor.

Pentru a deduce expresia coeficientului de amortizare pornim de la (25) care ne dă energia emisă de oscilator în unitate de timp și în toate direcțiile posibile. Deci, putem admite că descreșterea energiei oscilatorului în timp va fi egală tocmai cu puterea de emisie, adică

$$-\frac{dU}{dt} = \overline{P} = \frac{e^2}{3c^3}\omega^4 a^2 \qquad (34)$$

Considerînd energia oscilatorului ca fiind egală cu

$U = \frac{1}{2} m_e \omega^2 a^2$, relația (34) o putem scrie sub forma:

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m_e \omega^2 a^2\right) = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{\omega^2 a^2 m_e \omega^2}{2 m_e} \quad \text{și}$$

$$-\frac{dU}{dt} = \frac{2}{3}\frac{e^2 \omega^2}{c^3 m_e} U \qquad (35)$$

Integrînd această ecuație obținem pentru coeficientul de amortizare expresia:

$$\gamma_0 = \frac{2}{3}\frac{e^2 \omega^2}{c^3 m_e} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3 m_e c^3} \qquad (36)$$

La deducerea coeficientului de amortizare am considerat că sarcina electrică a oscilatorului este egală cu cea a electronului și prin urmare în relațiile (34) - (36) intervine masa electronului m_e. Acest coeficient de amortizare, conform relației(33), are dimensiunea inversului unui timp. Inlocuind toate mărimile

constante din relaţia (36) şi considerînd că avem de a face cu o radiaţie monocromatică a cărei lungime de undă λ = 500 nm, $\frac{\nu}{c}$ = 20000 cm.$^{-1}$, obţinem pentru coeficientul de amortizare valoarea

$$\gamma_0 = 0{,}88 \cdot 10^8 \ s^{-1}$$

Să stabilim legătura care există între coeficientul de amortizare γ_0 şi probabilitatea de tranziţie A_0 care intră în relaţia de definiţie (32) şi care corespunde tocmai acestei situaţii.

Admitem că în unitatea de volum există N_0 oscilatori identici. Energia lor totală va fi egală cu numărul de oscilatori de înmulţit cu energia iniţială a unui singur oscilator, iar în timp această energie va descreşte conform relaţiei (33), adică:

$$N U = N_0 U_0 e^{-\gamma_0 t} \qquad (37)$$

Din punct de vedere cuantic putem admite că iniţial avem N_0 particule excitate (aflate într-o stare de energie superioară). Dacă considerăm că are loc o singură tranziţie de pe nivelul de energie superior pe cel inferior numărul de particule excitate descreşte tot după o lege exponenţială de forma:

$$N = N_0 e^{-A_0 t} \qquad (38)$$

iar energia totală a particulelor excitate ($N_0 h\nu$) va descreşte în timp după o lege asemănătoare:

$$N h\nu = N_0 h\nu \cdot e^{-A_0 t} \qquad (39)$$

Comparînd relaţiile (37) şi (39) constatăm că cele două legi dau aceeaşi descreştere în timp a energiei dacă admitem:

$$A_0 = \gamma_0 \qquad (40)$$

$$U_0 = h\nu \qquad (41)$$

Facem din nou sublinierea că din punct de vedere clasic oscilatorii pierd energia inițială în mod continuu, iar din punct de vedere cuantic, o pierd prin emisia de cuante de energie $h\nu$. Cuantele de energie $h\nu$ pot fi cedate de diferite particule și la momente de timp diferite.

Analizînd relațiile (32), (36) și (40) putem scrie următoarea expresie pentru tăria oscilatorului f_{ki}:

$$f_{ki} = \frac{3\, m_e\, c^3}{8\pi^2 e^2\, \nu^2} \cdot A_{ki} \qquad (42)$$

iar pentru probabilitatea de tranziție pentru emisie spontană relația:

$$A_{ki} = \frac{8\pi^2 e^2\, \nu^2}{3\, m_e\, c^3} \cdot f_{ki} \qquad (43)$$

Din relația (42) rezultă și faptul că tăria oscilatorului f_{ki} este fără dimensiuni deoarece atît coeficientul de amortizare cît și probabilitatea de tranziție pentru emisia spontană au dimensiunea s^{-1}.

Pentru a analiza cum se petrec lucrurile în cazul fenomenului de absorbție de radiație este necesar să ținem cont de relația de legătură dintre probabilitatea de tranziție pentru emisie spontană și probabilitatea de tranziție pentru fenomenul de absorbție dată de expresia (21). Făcînd această înlocuire găsim:

$$\frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h\, \nu_{ki}^3}{c^3} B_{ik} = \frac{8\pi^2 e^2\, \nu^2}{3\, m_e\, c^3} f_{ki} \qquad (44)$$

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} \frac{\pi e^2}{3\, m_e\, h} \frac{1}{\nu} f_{ik} \qquad (45)$$

Comparînd relaţiile (43) şi (45) observăm că tăriile oscilatorilor pentru absorbţie şi emisie se exprimă prin probabilităţile de tranziţie în mod simetric.

Înainte de a se indica unele metode experimentale pentru determinarea tăriei oscilatorilor şi probabilităţilor de tranziţie să legăm aceste mărimi de mărimile cu ajutorul cărora caracterizăm în practică o bandă de absorbţie sau emisie. Să facem raţionamentul pentru o linie spectrală fie de absorbţie, fie de emisie dar să alegem pentru aceasta un contur de tip Doppler, contur care corespunde pentru cazul considerat de noi adică pentru situaţii cînd particulele (sistemele atomice) sînt distribuite pe nivelele de energie conform legii Boltzman, iar după viteze conform legii de distribuţie Maxwell.

Energia emisă de un oscilator în unitate de timp şi în toate direcţiile fiind dată de relaţia următoare:

$$\bar{P} = \frac{16\pi^4 e^2 \quad a^2}{3\,c^3}$$

, atunci energia emisă în unitate de timp şi în unitate de volum de către toţi oscilatorii existenţi care emit radiaţii de frecvenţă ν va fi dată expresia:

$$\mathcal{P} = \bar{P} N_\nu = \frac{16\pi^4 e^2 \quad a^2 \nu^4}{3\,c^3} \cdot N_\nu \qquad (46)$$

In cazul general numărul de oscilatori N_ν din unitatea de volum poate să nu coincidă cu numărul total de sisteme atomice N de tipul considerat. Această afirmaţie este confirmată de faptul că chiar un singur atom poate să conţină mai mulţi oscilatori identici, sau, un oscilator de un anumit tip poate fi rezultatul acţiunii mai multor atomi. Din această cauză presupunem că numărul de oscilatori care emit radiaţii de frecvenţă ν este dat de relaţia:

$$N_\nu = f_\nu \cdot N \qquad (47)$$

în care f_ν are aceeaşi semnificaţie ca şi cea dată de relaţia (32), adică reprezintă tăria oscilatorului. Introducînd această relaţia de definiţie în (46) găsim pentru energia emisă în unitate de timp şi în unitate de volum expresia:

$$\mathcal{P} = \frac{16\,\pi^4 e^2}{3\,c^3}\, a^2 \nu^4 f_\nu \cdot N \qquad (48)$$

Absorbţia radiaţiilor electromagnetice de o anumită frecvenţă ν poate fi caracterizată cu ajutorul legilor absorbţiei. Astfel, fluxul energetic ce corespunde unui anumit interval de frecvenţă ν şi $\nu + d\nu$ îl scriem ca

$\phi(\nu)\,d\nu$, iar micşorarea acestui flux la trecerea printr-un strat absorbant de grosime infinit mică dl după cum urmează:

$$d\left[\phi(\nu)\,d\nu\right] = -\varkappa\,\phi(\nu)\,d\nu\,dl \qquad (49)$$

$$\frac{d\left[\phi(\nu)\,d\nu\right]}{\phi(\nu)\,d\nu} = -\varkappa\,dl$$

Integrînd ultima expresie obţinem pentru fluxul energetic $\phi(\nu).d\nu$ care a trecut prin stratul de grosime finită l expresia:

$$\phi_l(\nu)\,d\nu = \phi_0(\nu)\,d\nu \cdot e^{-\varkappa l} \qquad (50)$$

Mărimea $\varkappa$ se numeşte coeficient de absorbţie şi conform electrodinamicii clasice este egal cu:

$$\varkappa_\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} \cdot N_\nu \qquad (51)$$

unde N_ν reprezintă numărul de oscilatori din unitatea de volum care absorb radiaţii în intervalul de frecvenţă stabilit.

In aceste condiţii energia absorbită în unitate de timp

în stratul de grosime dl şi de suprafaţă dS_n (suprafaţa normală la direcţia fasciculului de radiaţie) este egală cu însăşi micşorarea fluxului energetic iniţial, adică

$$d\mathcal{P} = - d(\Phi_\nu d\nu) = -\varkappa_\nu \Phi_\nu \, d\nu \, dl$$

Pe de altă parte între densitatea de radiaţie din unitatea de volum $\rho(\nu) \, d\nu$ şi fluxul de radiaţie emis sau absorbit în unitate de timp avem relaţia:

$$\Phi_\nu \, d\nu = c \cdot \rho(\nu) \, d\nu \cdot dS_n \qquad (52)$$

în care c - este viteza de propagare a radiaţiilor electromagnetice iar $\rho(\nu)$ - densitatea de radiaţie ce corespunde intervalului de frecvenţe considerat. In aceste condiţii energia absorbită în unitate de volum şi unitate de timp va fi egală cu:

$$d\mathcal{P} = \varkappa_\nu c \, \rho(\nu) \, d\nu \, dl \, dS_n \qquad (53)$$

Inlocuind aici expresia coeficientului de absorbţie dată de relaţia (51) găsim:

$$d\mathcal{P} = \frac{\pi e^2}{m_0} N(\nu) \rho(\nu) \, d\nu \, dl \, dS_n \qquad (54)$$

In continuare se expun cîteva noţiuni de bază despre stabilirea conturului liniilor spectrale.

Să admitem că avem o linie spectrală de emisie sau absorbţie al cărui contur este determinat în primul rînd de efectul Doppler. In cazul cînd ne referim la absorbţie sau emisia de radiaţii de către atomi, atunci spunem că avem de-a face cu linii spectrale.

Să admitem că direcţia vectorului viteză al particulei care emite face un unghi Θ cu direcţia ce uneşte particula cu aparatul spectral care urmează să înregistreze radiaţia (fig.I-3)

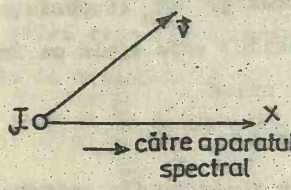


Fig.I.3. Direcţia relativă a vitezei particulei j

Conform efectului Dopplar dacă frecvenţa radiaţiei emise de particula j este ν_0, aparatul spectral va înregistra o frecvenţă

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v \cos \varphi}{c} \right) \qquad (55)$$

Luînd în consideraţie direcţia x în care se găseşte aparatul spectral relaţia (55) devine:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right) \qquad (56)$$

Dacă ţinem cont de mişcarea termică dezordonată a atomilor şi moleculelor atunci distribuţia sistemelor atomice după viteze va fi dată de legea lui Maxwell. In acest caz probabilitatea ca viteza v_x a particulei considerate să se găsească în intervalul de viteze v_x şi $v_x + d v_x$ este dată în relaţia:

$$d A = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \cdot e^{-\beta v_x^2} d v_x \qquad (57)$$

unde $\beta = \frac{\mu}{2 R T}$, iar μ are semnificaţia masei atomice sau moleculare a particulei care emite; R - constanta gazelor perfecte; T - temperatura în grade Kelvin

Din relaţia (56) obţinem:

$$v_x = \frac{c}{\nu_0} (\nu - \nu_0) \quad \text{şi diferenţiind avem:}$$

$$d v_x = \frac{c}{\nu_0} d\nu$$

Valorile obţinute le înlocuim în (57) şi găsim:

$$d A = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \cdot e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2} \cdot \frac{c}{\nu_0} d\nu \qquad (58)$$

Cunoaştem de asemenea că intensitatea radiaţiei emise ($I_\nu \, d\nu$) în intervalul de frecvenţă ν şi $\nu + d\nu$ este proporţională cu numărul de particule (sisteme atomice) care emit radiaţii cu frecvenţe în intervalul considerat. Dar acest număr de particule va fi proporţional cu probabilitatea ca acestea să se deplaseze cu viteze cuprinse în intervalul v_x şi $v_x + dx$ şi prin urmare distribuţia de intensităţi condiţionată de efectul Doppler va fi dată de legea:

$$I_\nu = I_0 \cdot e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2} \qquad (59)$$

Conturul unei astfel de distribuţii este arătat în fig.I.4. Semilărgimea unei benzi spectrale simetrice, prin definiţie, este dată de lărgimea benzii considerate măsurată în locul pentru care $I_\nu = \frac{1}{2} I_{\nu \max}$. Impunînd această condiţie ecuaţia (59) devine:

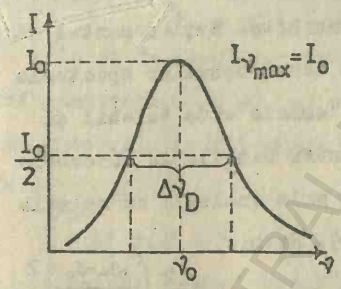


Fig.I.4 Conturul Doppler al unei linii spectrale de emisie

$$\frac{1}{2} = e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2} \quad \text{sau}$$

$$\beta c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2 = \ln 2$$

Din ultima relaţie avem:

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}} \qquad (60)$$

Banda spectrală fiind simetrică, semilărgimea conturului Doppler considerat va fi egală cu:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}} = \frac{2\nu_0}{c} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\frac{\mu}{2RT}}} =$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \frac{2\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2\ln 2\,RT}{\mu}} \qquad (61)$$

Dacă vrem să exprimăm semilărgimea bandei de emisie în scala lungimilor de undă avem:

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda}{c}\sqrt{\frac{2\ln 2\,RT}{\mu}} \qquad (62)$$

Subliniem faptul că semilărgimea distribuţiei de intensităţi cu un contur Doppler este proporţională cu $\sqrt{\frac{T}{\mu}}$ [v. (61) şi (62)].

Să considerăm o bandă de absorbţie. In acest caz este mai comod să exprimăm conturul în funcţie de valoarea coeficientului de absorbţie $\varkappa_\nu$ şi de frecvenţa radiaţiei electromagnetice absorbite. Raţionamentul făcut în cazul benzilor spectrale de emisie este valabil şi pentru benzile de absorbţie şi prin analogie cu relaţia (59) avem:

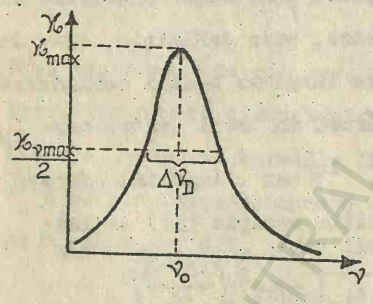


Fig.I.5 Conturul Doppler al unei linii spectrale de absorbţie

$$\varkappa_\nu = \varkappa_{\nu_0} \cdot e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)^2} \qquad (63)$$

Se păstrează şi în acest caz condiţia impusă pentru definirea semilărgimii benzii spectrale de absorbţie.

Ţinînd cont de cele arătate, energia totală absorbită în unitate de timp şi pe întreg conturul liniei spectrale, nu poate fi exprimată de relaţia (53), ci de o expresie în care să integrăm pe toată lungimea liniei considerate, adică:

$$d\Sigma = c\,dl\,dS_n\,\varphi(\nu)\int_0^\infty \varkappa_\nu\,d\nu \qquad (64)$$

Menționăm că în relația (64) densitatea de radiație din unitatea de volum $\rho(\nu)$ s-a considerat constantă pe intervalul de frecvență ce corespunde lărgimii liniei spectrale.

Energia totală absorbită în unitate de timp se poate exprima și în funcție de numărul de oscilatori aflați în mișcare și care absorb radiația cuprinsă în intervalul de frecvență considerat $(\nu, \nu+d\nu)$. Oscilatorii care nu se deplasează vor absorbi radiații electromagnetice de frecvență $\nu = \nu_0$, corespunzător absorbției maxime. In aceste condiții, relația (54) devine:

$$d\mathcal{P} = \frac{\pi e^2}{m_0} \, dl \, dS_n \int_0^\infty N(\nu) \, \rho(\nu) \, d\nu \qquad (65)$$

Ca și în cazul anterior, densitatea de radiație se consideră constantă, $\rho(\nu) = \text{const}$, în limitele lărgimii liniei spectrale și integrala din relația (65) o putem scrie astfel:

$$\int_0^\infty N(\nu) \, \rho(\nu) \, d\nu = \rho(\nu) \int_0^\infty N(\nu) \, d\nu = \rho(\nu) \, N_\nu \text{ , unde}$$

N_ν - reprezintă numărul total de oscilatori care absorb radiații de frecvență ν.

Ținînd cont și de relația (47), ecuația (65) se poate exprima în felul următor:

$$d\mathcal{P} = \frac{\pi e^2}{m_0} \, \rho(\nu) \, N \cdot f_\nu \cdot dl \, dS_n \qquad (66) \text{ , unde}$$

N - reprezintă numărul total de sisteme atomice aflate în unitate de volum. Comparînd relațiile (64) și (66) găsim:

$$\int_0^\infty \varkappa_\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2}{m_0 c} \, f_\nu \, N \qquad (67)$$

Să calculăm integrala ce intervine în ecuația (67). Pentru a-

ceasta ne folosim de ecuaţia (63) şi putem scrie:

$$\int_0^\infty \varkappa_\nu \, d\nu = \varkappa_0 \int_0^\infty e^{-\beta c^2 \left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)^2} d\nu$$

Efectuînd integrala şi ţinînd cont şi de valoarea semilărgimii liniei spectrale considerate dată de relaţia (61) obţinem:

$$\int_0^\infty \varkappa_\nu \, d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \, \varkappa_0 \, \Delta\nu_D \qquad (68)$$

Comparînd din nou, de această dată, relaţiile (68) şi (67) avem:

$$\varkappa_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{m_0 c} f_\nu N \qquad (69)$$

Se constată că produsul $f_\nu N$ este legat direct de valoarea absorbţiei în centrul liniei spectrale ($\varkappa_0$).

§. 5. Metode de determinare a probabilităţilor de tranziţie şi tăriei oscilatorilor

Inainte de a descrie unele metode experimentale de determinare a probabilităţilor de tranziţie şi a tăriei oscilatorilor să prezentăm principiile ce stau la baza acestor metode.

O metodă directă de determinare a probabilităţii de tranziţie pentru emisia spontană, A_{ki}, se bazează pe măsurarea timpului de stingere a radiaţiei (a luminescenţei) liniei spectrale. De exemplu, pentru tranziţia $6s6p\,^3P_1 \longrightarrow 6s^2\,^1S_0$ din spectrul mercurului, probabilitatea de tranziţie este egală cu $A_{ki} = 1{,}02 \cdot 10^7\ s^{-1}$ iar puterea oscilatorului $f = 0{,}029$.

Revenind la cele prezentate în paragraful unde am definit probabilităţile de tranziţie, din expresia energiei emise în unitate de timp şi în unitate de volum (10) se obţine:

$$A_{ki} N_k = \frac{P_1}{h\nu_{ki}} \qquad (70)$$

Reamintim că N_k reprezintă numărul sistemelor atomice care se găsesc pe nivelul superior de energie (starea excitată k).

In condiţii obişnuite de lucru (cu surse clasice) densitatea de radiaţie $\rho(\nu_{ki})$ este mică şi putem neglija energia emisă în unitate de timp şi în unitate de volum datorită procesului de emisie forţată. In aceste condiţii puterea radiaţiei emise P_1 din relaţia (70) coincide practic cu puterea emisiei totale în unitate de volum, care se poate măsura. Deci folosind relaţia (70) putem găsi probabilitatea de tranziţie pentru fenomenul de emisie spontană, dacă cunoaştem numărul total de sisteme din unitatea de volum ce se află în starea excitată k. Această valoare o putem calcula dacă pornim de la o stare de echilibru termodinamic pentru sistemele atomice considerate. In acest caz, conform legii lui Boltzman avem:

$$N_k = \frac{g_k}{g_i} N_0 e^{-\frac{E_k - E_i}{kT}} \qquad (71)$$

unde N_0 reprezintă concentraţia sistemelor atomice în starea normală de bază (de energie inferioară). E_k şi E_i - reprezintă energiile sistemelor atomice în stările de energie superioară şi respectiv în starea normală. Experienţa arată că pentru temperaturi nu prea mari şi pentru sisteme atomice ce au stările de energie superioară destul de departe de starea inferioară (normală) valoarea lui N_0 coincide practic cu numărul total de sisteme N existente în unitatea de volum. Pentru sisteme atomice aflate în stare de gaz sau de vapori, numărul total de sisteme din unitatea

de volum se poate afla cunoscîndu-se temperatura şi presiunea din incinta (cuva) considerată şi masa atomică. Determinînd în acest fel pe N_k putem calcula probabilitatea de tranziţie pentru emisia spontană A_{ki} şi prin urmare şi tăria oscilatorului f_{ki} .

Dacă sistemele atomice nu se găsesc în echilibru termodinamic, nu ptem să calculăm valoarea lui N_k şi în acest caz, cu metoda descrisă vom reuşi să determinăm doar probabilitatea de tranziţie relativă pentru o serie de linii spectrale care au nivelul energetic superior comun. Avînd probabilitatea de tranziţie relativă, cu ajutorul relaţiei (44) putem să calculăm valoarea relativă a tăriei oscilatorilor f_{ki} pentru linii spectrale care rezultă în urma unor tranziţii ce au nivelul energetic superior comun. Aici intervine şi un element de tehnică experimentală. Măsurînd puterea radiaţiei emise de un element de volum din sursă, chiar în condiţiile cînd sursa este perfect uniformă, nu putem considera că ceea ce măsurăm este însăşi puterea totală a radiaţiei emise, deoarece chiar în interiorul sursei se produce şi fenomenul de absorbţie a radiaţiilor electromagnetice (autoabsorbţie). Pentru a evita acest neajuns trebuie să lucrăm fie cu surse alcătuite din straturi emisive foarte subţiri fie să introducem corecţii pentru eliminarea fenomenului de autoabsorbţie în cazul cînd lucrăm cu surse obişnuite.

Avînd în vedere unele neajunsuri ce se întîmpină atunci cînd sînt folosite metodele de determinare a probabilităţilor de tranziţie şi a tăriei oscilatorilor bazate pe fenomenul de emisie spontană, să analizăm în continuare metodele bazate pe fenomenul de absorbţie pentru determinarea aceloraşi mărimi.

Fie $\Phi_0(\nu)d\nu$ fluxul de radiaţii care cade pe un strat absorbant de vapori de grosime ℓ. Dacă absorbţia nu este mare şi este îndeplinită $\varkappa_\nu \ell \ll 1$, fluxul absorbit poate fi exprimat astfel:

$$\Phi_0(\nu)d\nu - \Phi_\ell(\nu)\,d\nu = \Phi_0(\nu)\,d\nu\,\varkappa_\nu \cdot \ell$$

de unde

$$\frac{\Phi_0(\nu)\,d\nu - \Phi_\ell(\nu)\,d\nu}{\Phi_0(\nu)} = \varkappa_\nu \ell d\nu \qquad (72)$$

Ţinînd cont că liniile spectrale sînt de lărgime finită relaţia (72) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{\Phi_0(\nu)\,d\nu - \Phi_\ell(\nu)\,d\nu}{\Phi_0(\nu)} = \ell \int_0^\infty \varkappa_\nu d\nu \qquad (73)$$

Mărimea $\frac{\Phi_0(\nu)\,d\nu - \Phi_\ell(\nu)\,d\nu}{\Phi_0(\nu)} = A$ o numim "absorbţie totală" şi poate fi măsurată dacă măsurăm fluxul incident şi fluxul emergent din stratul de vapori absorbant de grosime ℓ.

Dacă scriem relaţia (67) sub forma:

$$f_{ik} N_i = \frac{m_0 c}{\pi e^2} \int_0^\infty \varkappa_\nu d\nu \qquad (74)$$

şi o comparăm cu (73) găsim:

$$A = \frac{\pi e^2}{m_0 c} \cdot \ell f_{ik} N_i \qquad (75)$$

unde N_i reprezintă concentraţia atomilor de pe nivelul inferior, nivel de pe care se produce absorbţia ce determină apariţia liniei spectrale considerate.

Analizînd relaţia (75) constatăm următoarele: Absorbţia totală A este o mărime care se poate măsura şi prin urmare cu

ajutorul relaţiei (75) putem calcula valoarea lui $f_{ik} N_i$. Condiţia ce trebuie îndeplinită pentru astfel de măsurători este ca produsul $\varkappa \cdot l \ll 1$ pe întregul interval de frecvenţe cuprins de linia spectrală. A doua condiţie care trebuie îndeplinită este să putem determina concentraţia N_i a sistemelor atomice ce se găsesc în starea de bază (normală). In practică se construieşte un grafic al dependenţei absorbţiei totale A în funcţie de concentraţia sistemelor atomice N_i pe nivelul de bază. Conform relaţiei (75) un asemenea grafic trebuie să reprezinte o dependenţă liniară.

Dacă instalaţia experimentală pe care se lucrează permite obţinerea conturului liniei spectrale, atunci folosind o metodă grafică se poate calcula integrala $\int_0^\infty \varkappa_\nu \, d\nu$ şi folosind relaţia (74) putem găsi produsul $f_{ik} N_i$.

Pentru linii spectrale a căror contur este de tip Dopplor putem să calculăm produsul $f_{ik} N_i$ măsurînd direct doar absorbţia maximă (pentru centrul liniei) şi semilăţimea $\Delta\nu_D$. Folosim pentru calcule în acest scop ecuaţia (69) pe care o scriem sub forma:

$$f_{ik} N_i = \frac{m c}{e^2 \sqrt{\pi \ln 2}} \cdot \frac{\Delta\nu_D}{2} \cdot \varkappa_0 \qquad (76)$$

Relaţia aceasta se aplică cu succes pentru aflarea tăriei (puterii) oscilatorilor dacă se lucrează cu sisteme atomice aflate în stare de gaz sau de vapori la presiuni scăzute cînd putem considera că conturul liniilor spectrale este de tip Doppler.

§.6. Cîteva precizări în legătură cu intensitatea liniilor spectrale

Intr-un paragraf precedent am definit deja puterile radiaţiilor emise sau absorbite de către sistemele atomice. In legătură cu termenul de intensitate a liniilor spectrale putem face precizarea că adesea cercetătorii înţeleg mărimi diferite. Neglijînd fenomenele de autoabsorbţie şi de difuzie a radiaţiilor în elementul de volum al sursei care emite radiaţii, putem preciza că intensitatea liniilor spectrale I (ne referim la atomi) va fi proporţională cu puterea radiaţiei emise în unitatea de volum. Dacă avem de-a face cu linii spectrale de lărgime finită (ceeace se întîmplă în practică) intensitatea radiaţiilor emise pe întreg intervalul spectral acoperit de linia spectrală poartă denumirea de putere integrală a radiaţiei emise.

Neglijînd radiaţiile datorită emise forţate, conform relaţiei (10) vom avea:

$$I_{ki} = N_k A_{ki} \nu_{ki} \qquad (77)$$

Coeficientul de proproţionalitate de care am amintit mai sus între I_{ki} şi P_{ki} l-am luat egal cu unitatea.

Să discutăm cazul cînd avem două linii spectrale care sînt rezultatul trecerii sistemelor atomice dintr-o stare energetică superioară în două stări energetice de energie mai mică (fig.I.6) Luînd în considerare tranziţiile considerate în fig. I.6. raportul intensităţilor celor două linii spectrale, conform relaţiei (77) poate fi scris sub forma:

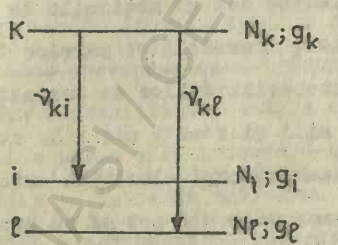


Fig.I.6.Schema nivelelor energetice pentru două linii spectrale cu nivelul superior comun.

$$\frac{I_{ki}}{I_{k\ell}} = \frac{A_{ki}}{A_{k\ell}} \frac{\nu_{ki}}{\nu_{k\ell}} \qquad (78)$$

Se observă că raportul intensi-

tăţilor celor două linii spectrale depinde doar de raportul probabilităţilor de tranziţie pentru emisie şi de cel al frecvenţelor.

Luînd în considerare faptul că energia emisă de un oscilator în unitate de timp şi în unitate de volum este proporţională cu puterea a patra a frecvenţei, putem face afirmaţia că şi raportul intensităţilor liniilor spectrale va fi proporţională cu puterea a patra a frecvenţei radiaţiei emise.

§.7. Intensităţi în spectrele moleculare

Intensitatea spectrelor de absorbţie sau emisie ce aparţin moleculelor este o mărime fizică importantă atît din punct de vedere teoretic cît şi practic. In identificarea şi diagnosticarea unor substanţe cu ajutorul spectrelor cunoaşterea intensităţii este tot aşa de utilă ca şi cunoaşterea poziţiei şi semilărgimii benzilor. Ca şi în cazul atomilor mărimile frecvenţelor radiaţiilor ce apar în spectru depind de diferenţa de energie dintre nivelul energetic superior şi cel inferior între care are loc tranziţia considerată. Mărimea intensităţii va depinde şi în acest caz de probabilitatea de tranziţie.

In spectroscopie sînt folosite des şi noţiunile de tranziţii permise şi tranziţii nepermise. Tranziţiilor permise le corespund valori foarte mari ale probabilităţilor de tranziţie, iar tranziţiilor nepermise valori mici şi foarte mici. De obicei în stare condensată sub acţiunea unor cîmpuri electrice exterioare unele tranziţii interzise ale unor molecule pot să se manifeste în spectru sub forma unor benzi de intensitate mică.

In spectroscopia moleculară drept măsură a intensităţii radiaţiei absorbite se ia coeficientul de extincţie molară defi-

nit de legea Lambert-Beer în felul următor:

$$k_\nu = \frac{1}{c_M \ell} \ln\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)_\nu \qquad (79)$$

unde C_M - este concentraţia substanţei care absoarbe exprimată în moli pe litru (mol/l); ℓ - grosimea stratului absorbant (luată în cm); ϕ_0 - fluxul radiaţiei care ajunge pe stratul absorbant; ϕ - fluxul de radiaţii la ieşirea din stratul de substanţă care absoarbe. Avem în acest fel pentru coeficientul de absorbţie molară următoarele unităţi:

$$[k] = \text{litru} \cdot \text{mol.}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

Coeficinetul de extincţie molară este o mărime caracteristică ce depinde de natura substanţei. In condiţiile în care este îndeplinită legea lui Beer acest coeficient de extincţie molară nu trebuie să depindă de concentraţia mediului absorbant.

In cazul spectrelor electronice de absorbţie, spectre ce se datoresc trecerii moleculelor dintr-o stare electronică de energie mai mică într-o stare electronică de energie mai mare, valoarea coeficientului extincţiei molare poate fi chiar de 10^5 l. $\text{mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. Atunci cînd $k \approx 1000$ l.$\text{mol.}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$, benzile electronice corespund unor tranziţii puţin probabile sau cvasiinterzise. Probabilitatea totală ce corespunde unei tranziţii electronice o putem afla integrînd valorile coeficientului extincţiei molare pe întreaga întindere a benzii considerate. Dacă reprezentăm distribuţia de intensităţi în coordonate (k_ν, ν)(fig.I.7) atunci suprafaţa delimitată de curba de variaţie a lui k_ν şi axa frecvenţei între limitele pe care se întinde banda (ν_1 şi ν_2)

ne dă chiar coeficientul de extincţie molară integral.

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} k_\nu \, d\nu = \frac{1}{c_M \ell} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \left(\frac{\phi_0}{\phi} \right)_\nu d\nu \qquad (80)$$

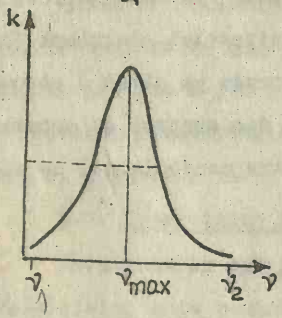


Fig.I.7.

In teoria clasică a absorbţiei şi emisiei radiaţiei de către molecule un electron din moleculă este de asemenea considerat cu un oscilator armonic. Oscilaţiile au o frecvenţă caracteristică şi se efectuează în raport cu o sarcină electrică pozitivă fixă.

Dacă asupra moleculei acţionează o radiaţie electromagnetică optică a cărei lungime de undă este comparabilă cu dimensiunile sistemelor atomice, atunci putem admite că intensitatea vectorului cîmp electric a radiaţiei electromahnetice este practic constantă pe toată întinderea moleculei. In prezenţa cîmpului electromagnetic electronii moleculari vor efectua oscilaţii forţate cu aceeaşi frecvenţă ca şi a cîmpului, dar aceste oscilaţii forţate în general nu sînt în fază cu radiaţia incidentă. Dacă frecvenţa radiaţiei electromagnetice este diferită pe frecvenţa proprie de oscilaţie a electronului, atunci ecuaţia de mişcare a electronilor care execută oscilaţii forţate o putem scrie sub forma:

$$m_e \ddot{\vec{r}} + k \vec{r} = \vec{F}.e \qquad (81)$$

unde $\vec{F}$ - reprezintă intensitatea vectorului cîmp electric a radiaţiei ce acţionează asupra moleculei la un anumit moment de timp. Rezolvînd această ecuaţie diferenţială obţinem pentru de-

plasarea electronului faţă de sarcina electrică pozitivă fixă valoarea

$$\vec{r} = \frac{e}{4\pi^2 m}\left(\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}\right)\vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t \qquad (82)$$

în care : ν_0 - frecvenţa caracteristică a electronului;

ν - frecvenţa radiaţiei electromagnetice care acţionează asupra molecnlei; $\vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t$ - intensitatea vectorului cîmp electric a radiaţiei incidente ce acţionează asupra electronului.

Mărimea scalară a momentului electric de dipol este:

$$\mu_{indus} = e\,r = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left(\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}\right)E_0 \cos 2\pi\nu t$$

Dacă definim polarizabilitatea oscilatorului ca fiind dată de raportul dintre mărimea momentului electric indus şi mărimea vectorului cîmp electric a radiaţiei incidente, atunci obţinem expresia:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left(\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}\right)$$

In cazul cînd molecula conţine mai mulţi electroni care oscilează forţat, fiecare cu frecvenţa sa caracteristică ν_i, atunci polarizabilitatea definită de relaţia de mai sus devine:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\sum_i\left(\frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2}\right) \qquad (83)$$

Relaţia (83) dă o bună concordanţă cu datele experimentale dacă ţinem cont şi de faptul că avem o directă proporţionalitate între mărimea polarizabilităţii α şi momentul electric indus al oscilatorului (v. relaţia de definiţie a polarizabilităţii şi relaţia dintre probabilitatea de tranziţie şi momentul tranziţiei considerate). Luînd în considerare cele arătate relaţia (83) o putem scrie astfel:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\sum_i\left(\frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}\right) \qquad (84)$$

în care f_i - reprezintă tăria oscilatorului sau puterea oscilatorului. Această tărie a oscilatorului indică de fapt numărul de oscilatori din molecula considerată care posedă aceeaşi frecvenţă caracteristică.

Polarizabilitatea este legată de indicele de refracţie (mărime macroscopică) a unui ansamblu de molecule prin formula Lorentz-Lorenz care poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha$$

unde N este numărul de molecule din unitatea de volum. Pentru starea de vapori, în condiţii normale de presiune şi temperatură termenul, $n^2 + 2 \approx 3$ şi ecuaţia (84) devine:

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{\pi m} \sum_i \left(\frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \right) \qquad (85)$$

Am stabilit deja în paragraful precedent că tăria oscilatorului este direct proporţională cu intensitatea care corespunde benzii de absorbţie [v. (67)] . In cazul benzilor electronice de absorbţie relaţia finală la care se ajunge este de forma:

$$f = \frac{2{,}303\, m\, c^2}{\pi e^2 N} \int_\nu k_\nu \, d\nu = 4{,}319 \cdot 10^{-9} \int_\nu k_\nu \, d\nu \qquad (86)$$

In ecuaţia (86) N are semnificaţia numărului lui Avogadro iar ν este exprimat în cm^{-1}. Factorul 2,303 apare de la trecerea de la logaritmul natural la cel zecimal.

C A P I T O L U L II

Caracterizarea stărilor energetice de rotaţie şi oscilaţie ale moleculelor biatomice şi poliatomice liniare.

§.8. Configuraţia de echilibru a sistemelor atomice şi proprietăţile lor de simetrie

Considerăm util să reamintim că mulţimea unor operaţii arbitrare cum ar fi: rotaţii, oglindiri, permutări, etc. care satisfac anumite condiţii constituie un grup. Conform teoriei grupurilor, condiţiile ce trebuie să le satisfacă mulţimea elementelor arbitrare pentru ca să constituie un grup sînt următoarele:

a) Produsul a două elemente din grup este tot un element al grupului

$$a \cdot b = c \qquad (1)$$

Un exemplu elocvent care scoate în evidenţă această proprietate este produsul a două rotaţii c_{φ_1} şi c_{φ_2} în jurul unei axe date cu unghiurile φ_1 şi φ_2 care au acelaşi efect asupra sistemului fizic considerat ca şi o rotaţie în jurul aceleeaşi axe, dar cu un unghi de valoare $\varphi_1 + \varphi_2$

b) Mulţimea elementelor arbitrare care constituie un grup trebuie să cuprindă şi elementul unitate

$$a \cdot e = e \cdot a = a \qquad (2)$$

Dacă ne referim la operaţiile de simetrie, un asemenea element este o rotaţia identică, în cazul căreia sistemul rămîne neschimbat (ex. rotaţia în jurul unei axe c_1 cu un unghi egal cu zero)

c) O a treia condiţie pe care trebuie să o satisfacă mulţimea elementelor ce alcătuiesc un grup, este ca grupul considerat să conţină pe lîngă elementul a şi elementul invers a^{-1}, pentru care avem:

$$a \cdot a^{-1} = e \qquad (3)$$

De aici rezultă şi următoarea proprietate importantă a elementelor unui grup. Dacă pătratul unui element al grupului este egal cu elementul unitate e, atunci şi elementul invers coincide cu el însuşi, adică

$$a \cdot a = a^2 = e$$
$$a^{-1} = a \qquad (4)$$

Exemplu, operaţia permutării inverse a două elemente este aceeaşi permutare.

d) Elementele unui grup trebuie să satisfacă şi legea de asociativitate.

$$c(b\, a) = (c\, b)\, a \qquad (5)$$

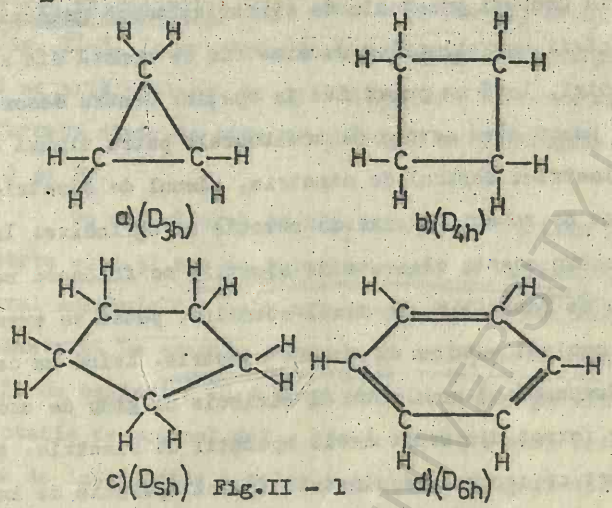
Numărul elementelor dintr-un grup, prin definiţie, ne dă ordinul grupului.

Iată şi cîteva exemple de grupuri de ordinul doi: grupul oglindirii în raport cu centrul de simetrie, grupul oglindirii într-un plan; grupul permutării a două particule identice.

Hidrocarburile ciclice (fig.II-1) sînt molecule care au ca element principal de simetrie o axă de simetrie. Orice rotaţie de un unghi $\frac{2\pi}{n}$ în jurul axei de rotaţie, unde n este ordinul axei, transformă sistemul în el însuşi. Pentru astfel de grupuri operaţiile de simetrie sînt următoarele:

$$C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots C_n^{n-1}, C_n^n \qquad (6)$$

unde C_n^n este operaţia identică.



c)(D_{5h}) Fig.II - 1 d)(D_{6h})

a) Ciclopropan (C_3H_6); b) Ciclobutan (C_4H_8); d) Benzen(C_6H_6)
c) Ciclopentan (C_5H_{10})

In exemplul prezentat putem găsi elemente care să îndeplinească condiţiile necesare pentru a forma un subgrup. In fig.II-1 este dată structura ciclopropanului care are o axă de simetrie de ordinul trei C_3, cu elementele C_3^1, C_3^2 şi C_3^3. Operaţiile de simetrie sînt rotaţii în jurul axei de simetrie de unghiurile: 120^0, 240^0 şi respectiv 360^0. Acelaşi valori pentru unghiuri le obţinem şi în cazul operaţiilor de simetrie cînd avem o axă de simetrie de ordinul şase, adică C_6^2, C_6^4 şi C_6^6. Tot în acest grup găsim şi elementele de simetrie pentru un sistem ce posedă o axă de simetrie de ordinul doi, adică C_2 şi C_2^2, cărora le corespund rotaţii de 180 şi respectiv 360^0.

Fiecărui subgrup îi va corespunde o simetrie mai joasă decît a grupului a cărei parte componentă este.

In spectroscopia atomică şi moleculară avem de-a face în primul rînd cu grupuri punctuale de simetrie, adică grupuri care în urma aplicării operaţiunilor de simetrie ce constă din rotaţii şi oglindiri, lasă un punct fix în spaţiu. Pentru descrierea simetriei de punct avem nevoie de următoarele patru tipuri de elemente de simetrie: centrul de simetrie, planul de simetrie de oglindire, axa de rotaţie şi axa de rotaţie şi oglindire. In spectroscopie, pentru aceste elemente de simetrie se folosesc notaţiile propuse de Schonflis. In cazul atomilor, putem de exemplu considera că nucleul este un centru de simetrie. Avînd un centru de simetrie înseamnă că unui atom îi atribuim un grup de ordinul doi care este format din următoarele operaţii de simetrie: oglindirea în raport cu centrul de simetrie (adică operaţia de inversie) şi operaţia identică (lipsa oglindirii).

In cazul moleculelor trebuie să vedem care este simetria de care se bucură configuraţia de echilibru a nucleelor. Dacă avem de exemplu o moleculă în care nucleele diverşilor atomi sînt dispuşi pe o dreaptă (adică molecula este liniară), atunci unei astfel de molecule ca elemente de simetrie îi corespund o axă de rotaţie de ordin infinit (C_∞). In fig.II-2 prezentăm o moleculă neliniară Cl Br H C - C H Br Cl care prezintă un centru de simetrie. Se observă că fiecare pereche de atomi identici se află în poziţie trans unul faţă de altul.

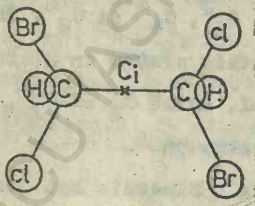


Fig.II-2 Molecula mezo - Cl Br H C - C H Br Cl

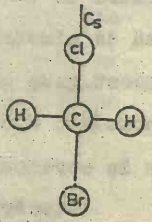


Fig.II-3 Molecula CH_2 Br Cl

Un exemplu de sistem atomic care posedă doar planul de simetrie de oglindire (C_s) este molecula CH_2 Br Cl reprezentată în fig. II-3. In această structură moleculară atomii de Cl,Br și C se află în planul de oglindire, iar unitatea asimetrică va fi formată dintr-un atom de hidrogen și jumătățile atomilor de Cl, C și Br.

Un alt element de simetrie al grupurilor punctuale de simetrie este și axa de rotație urmată de oglindire (S_n). In general molecule din cele mai simple posedă mai multe elemente de simetrie. De exemplu molecula de apă posedă două plane de simetrie de oglindire (C_s) perpendiculare unul pe altul și o axă de rotație de ordinul doi a cărei direcție este determinată de linia de intersecție a celor două plane (fig.II-4). Facem sublinierea că în toate cazurile linia de intersecție a două plane de simetrie de oglindire (C_s) va fi neapărat o axă de rotație de simetrie, deci un alt element de simetrie al grupului. De fapt este îndeplinită condiția că orice combinație a unor elemente de simetrie să ne dea întotdeauna un alt element de simetrie. Acest lucru ne arată că putem descrie complet simetria de care se bucură o moleculă fără a fi necesar să luăm în discuție fiecare element de simetrie. In cazul moleculei de apă este suficient să amintim că posedă două plane de simetrie de oglindire reciproc perpendiculare, fără a mai aminti de axa de rotație de ordinul doi

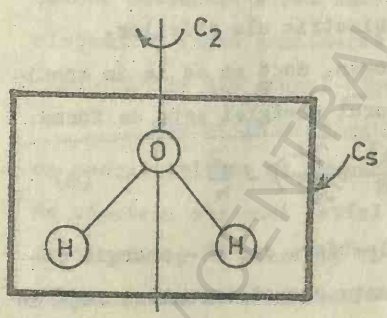


Fig.II-4 Molecula de apă (H_2O)

fiindcă aceasta din urmă trebuie să existe.

Simetria moleculei de benzen (fig.II-1 d) poate fi descrisă complet dacă se iau în considerare doar axa de rotaţie de ordinul şase (C_6), planul de simetrie perpendicular pe axă şi planul de simetrie care trece prin axă (conţine axa).

In studiul simetriei atomilor şi moleculelor, ca de altfel pentru orice sistem fizic trebuie să precizăm care anume din mărimile ce caracterizează sistemul rămîn neschimbate în urma aplicării operaţiilor de simetrie. Din punct de vedere clasic o asemenea mărime este energia exprimată în funcţie de coordonate şi de viteze.

Din punct de vedere cuantic trebuie să avem în vedere operatorul energiei. Invarianţa formei operatorului energiei faţă de transformările de coordonate care însoţesc întotdeauna operaţiile de simetrie, determină atît simetria sistemului însuşi, cît şi tipurile posibile de simetrie ale stărilor.

In cazul atomului de hidrogen, dacă nu se ia în considerare spinul electronului, operatorul energiei este de forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{r} \qquad (6)$$

unde $\hat{T}$ este operatorul energiei cinetice, iar U - energia potenţială care depinde doar de distanţa r a electronului faţă de nucleu.

Pentru orice transformare ortogonală de coordonate de forma:

$$\begin{aligned} x' &= a_{xx}X + a_{xy}Y + a_{xz}Z \\ y' &= a_{yx}X + a_{yy}Y + a_{yz}Z \\ z' &= a_{zx}X + a_{zy}Y + a_{zz}Z \end{aligned} \qquad (7)$$

vor fi îndeplinite condiţiile:

$$r'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

In aceste condiţii operatorul energiei îşi păstrează forma:

$$\hat{H}' = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right) - \frac{e^2}{r'} \qquad (8)$$

Prin urmare o stare energetică va putea fi raportată la un anumit tip de simetrie conţinut de grupul dat. Din punct de vedere matematic acest lucru ne arată că nivelul de energie al sistemului fizic considerat aparţine unei anumite reprezentări ireductibile din grupul considerat.

Grupurile de simetrie a căror elemente satisfac legea de asociativitate se numesc grupuri abeliene şi toate tipurile de simetrie ale unui astfel de grup sînt nedegenerate, adică fiecărui tip de simetrie îi corespunde o stare energetică a sistemului bine determinată.

Pentru grupuri neabeliene se obţin atît tipuri de simetrie nedegenerate, cît şi tipuri de simetrie degenerate. In mod analog vom avea niveluri de energie degenerate şi nedegenerate. Unui nivel de energie degenerat îi vor corespunde două sau mai multe stări ale sistemului analizat.

Cele mai simple grupuri sînt grupurile abeliene de ordinul doi care conţin doar o operaţie de simetrie în plus faţă

de operaţia identică. Astfel de grupuri sînt:

- grupul oglindirilor C_i în raport cu centrul de simetrie

- grupul oglindirilor C_s în raport cu planul de simetrie

- grupul rotaţiilor în jurul axei de simetrie C_2

- grupul de permutări a două particule identice

Toate aceste grupuri posedă două tipuri de simetrie opuse şi putem scoate în evidenţă acest lucru, în forma generală, cu ajutorul semnelor + şi - .

In cazul sistemelor atomice, existenţa celor două tipuri de simetrie opuse + şi - duce la faptul că funcţiile de undă corespunzătoare care descriu cele două stări se comportă diferit la aceeaşi operaţie de simetrie. Una îşi păstrează semnul (+) iar alta şi-l schimbă (-). Acest lucru rezultă din invarianţa patratului modulului funcţiei de undă $|\psi|^2$, care determină densitatea de probabilitate a diverselor valori X ale coordonatelor care descriu sistemul. Dacă aplicăm de exemplu, operaţia de simetrie, a funcţiei de undă ψ, obţinem o nouă funcţie de undă ψ', dar folosindu-ne de invarianta pătratului modulului funcţiei de undă avem:

$$|\psi'|^2 = |\psi|^2 \qquad (8)$$

Repetînd operaţia de simetrie trebuie să obţinem sistemul în starea iniţială cînd era descris de funcţia de undă ψ .

In spectroscopie se obişnuieşte ca cele două tipuri de stări pentru grupurile de ordinul doi enumerate mai sus să se numească după cum urmează:

1. Stări pare şi impare pentru grupurile oglindirilor

în raport cu centrul de simetrie C_1.

2. Stări pozitive şi negative pentru grupul oglindirilor în raport cu planul de simetrie.

3. Stări simetrice şi asimetrice pentru grupul rotaţiilor în raport cu axa C_2 şi pentru grupul permutărilor a două particule identice.

In cazul unor sisteme atomice mai complicate unde pot fi mai multe particule identice, permutarea a două dintre ele este suficientă pentru determinarea stării simetrice sau asimetrice a stărilor sistemelor.

Să analizăm din acest punct de vedere stările atomului de He şi ale moleculei de H_2 unde avem cîte doi electroni. Se neglijează deocamdată interacţiunea dintre electroni.

Să admitem că prima particulă (electron) se găseşte în starea I descrisă de funcţia de undă $\psi_I(x_1)$, iar cea de a doua particulă în starea II descrisă în funcţia de undă $\psi_{II}(x_2)$. Prin x_1 şi x_2 am reprezentat mulţimele coordonatelor. Funcţia de undă totală a sistemului o putem alege de forma:

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_I(x_1) \cdot \psi_{II}(x_2) \qquad (9)$$

Să admitem că are loc o permutare a celor două particule. Noua funcţie de undă este de forma:

$$\psi(x_2, x_1) = \psi_I(x_2) \cdot \psi_{II}(x_1) \qquad (10)$$

şi corespunde aceleeaşi energii.

Totuşi funcţiile de undă definite de relaţiile (9) şi (10) nu satisfac condiţia de invarianţă a pătratului modulului funcţiei de undă $|\psi|^2$, invarianţă care am admis-o în cazul acţiunii unei operaţii de simetrie asupra funcţiei, ψ.

$$\left|\Psi_{I}(x_1)\cdot\Psi_{II}(x_2)\right|^2 \neq \left|\Psi_{I}(x_2)\cdot\Psi_{II}(x_1)\right|^2 \qquad (11)$$

Proprietăţi regulate de simetrie vor avea funcţiile definite în felul următor:

$$\Psi_S = C_s\left[\Psi(x_1,x_2) + \Psi(x_2,x_1)\right] = C_s\left[\Psi_I(x_1)\cdot\Psi_{II}(x_2) + \Psi_I(x_2)\cdot\Psi_{II}(x_1)\right] \qquad (12)$$

$$\Psi_A = C_A\left[\Psi(x_1,x_2) - \Psi(x_2,x_1)\right] = C_A\left[\Psi_I(x_1)\ \Psi_{II}(x_2) - \Psi_I(x_2)\cdot\Psi_{II}(x_1)\right] \qquad (13)$$

In aceste relaţii coeficienţii C_s şi C_A sînt factori de normare. Relaţiile (12) şi (13) arată că la o permutare a particulelor, adică la o schimbare a lui x_1 cu x_2, funcţia (12) îşi păstrează semnul, iar funcţia (13) şi-l modifică, prin urmare Ψ_S este funcţia simetrică, iar Ψ_A - funcţia antisimetrică.

Dacă există interacţiuni, energiile stărilor simetrică şi antisimetrică sînt în general diferite şi în această situaţie stările nu mai sînt degenerate.

Analizînd relaţia (13) putem trage următoarele concluzii: Funcţia antisimetrică devine identic nulă, dacă stările ambelor particule sînt identice. Prin urmare, particulele descrise de funcţiile antisimetrice nu se pot găsi în stări identice. Funcţia de undă antisimetrică o mai putem scrie sub forma:

$$\Psi_A = C_A\begin{vmatrix}\Psi_I(x_1) & \Psi_I(x_2)\\ \Psi_{II}(x_1) & \Psi_{II}(x_2)\end{vmatrix} \qquad (14)$$

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" UNIVERSITY LIBRARY

Dacă avem mai multe particule identice, ecuaţia (14) poate fi generalizată astfel:

$$\Psi_A = C_A \begin{vmatrix} \Psi_I(x_1) & \Psi_I(x_2) \cdots \Psi_I(x_k) \\ \Psi_{II}(x_1) & \Psi_{II}(x_2) \cdots \Psi_{II}(x_k) \\ \vdots & \\ \vdots & \\ \vdots & \end{vmatrix} \qquad (15)$$

Funcţia de undă Ψ_A dată de relaţia (15) îşi schimbă semnul la permutarea a două particule identice, adică la permutarea a două coloane. Aceeaşi funcţie devine nulă dacă două particule se găsesc în stări identice, fiindcă în acest caz două linii vor fi identice.

Tipurile de simetrie degenerate le întîlnim în cazul grupurilor neabeliene, adică al grupurilor în care nu toate elementele grupului (operaţiile de simetrie) satisfac legea de asociativitate. In spectroscopie prezintă interes tipurile de simetrie dublu şi triplu degenerate, situaţie ce se întîlneşte în cazul moleculelor poliatomice neliniare, ce posedă axe de simetrie de ordin $n \geq 2$.

§.9. Formele de mişcare în molecule. Definirea energiei moleculei şi principalele tipuri de spectre moleculare

Mişcarea particulelor care alcătuiesc o anumită structură moleculară este mult mai complicată decît mişcarea particulelor ce alcătuiesc un atom. Acest lucru determină diferenţe esenţiale în spectrele atomice şi cele moleculare. In timp ce în atomi are loc o singură formă de mişcare - mişcarea electroni-

lor în raport cu nucleele, în molecule în afară de mişcarea electronilor, de ex. a celor care participă la formarea legăturilor sau a electronilor localizaţi în apropierea nucleelor atomilor, se mai produc modificări periodice ale distanţelor dintre nuclee (mişcarea de oscilaţie) şi de asemenea modificarea periodică a orientării moleculei în spaţiu, ca un întreg (mişcarea de rotaţie a moleculei). Prin urmare într-o moleculă există trei forme de mişcări: electronică, de oscilaţie şi de rotaţie. In consecinţă, energia moleculei poate fi dată de suma energiilor mişcărilor electronice, de oscilaţie şi de rotaţie, adică:

$$E = E_{elec} + E_{osc} + E_{rot} \qquad (16)$$

Totuşi relaţia (16) nu este decît aproximativă deoarece nu ţine seama de interacţiunile dintre diferitele forme de mişcare din moleculă indicate mai sus. Dacă ţinem cont de aceste interacţiuni atunci energia totală poate fi dată de o relaţie de forma:

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} + E'_{el-osc} + E'_{el-rot} + E'_{osc-rot} \qquad (17)$$

unde prin E'_{el-osc} am notat energia corespunzătoare interacţiunii mişcării electronice cu cea de oscilaţie; E'_{el-rot} - energia ce corespunde interacţiunii dintre mişcările electronică şi de rotaţie; $E'_{osc-rot}$ - energia ce corespunde interacţiunilor mişcărilor de oscilaţie şi de rotaţie. In ceea ce priveşte mărimea acestor termeni putem afirma următoarele: Ultimii termeni din relaţia (17) sînt în general mici în comparaţie cu primii şi în aceste condiţii relaţia (16) este justificată pe deplin. Ţinînd cont de rezultatele teoretice şi experimentale obţinute în

acest domeniu facem sublinierea că energia corespunzătoare mişcării electronice depăşeşte cu mult energia corespunzătoare mişcării de oscilaţie, iar energia mişcării oscilatorii depăşeşte la rîndul ei energia corespunzătoare mişcării de rotaţie. In aceste condiţii este îndeplinită inegalitatea:

$$E_{el} \gg E_{osc} \gg E_{rot} \qquad (18)$$

In cazul mişcării electronice trebuie să facem deosebirea între electronii de pe păturile interioare (cu energii de la zeci pînă la zeci de mii de eV) şi electronii de pe păturile exterioare din atomi şi molecule cu energia de legătură de ordinul cîtorva eV.

Tranziţiile între nivelele de energie ce corespund electronilor interiori dau spectrele Röntgen, iar tranziţiile dintre nivelele de energie ce corespund electronilor exteriori dau spectre optice în domeniile vizibil şi ultraviolet. In gama numerelor de undă spectrele electronice se află în intervalul de frecvenţă de la 10.000 cm^{-1} şi mai sus, spectrele de oscilaţie ocupă domeniul de la aproximativ 100 pînă la 10.000 cm^{-1} iar cele de rotaţie la numere de undă mai mici de 100 cm^{-1}.

In fig.II-5. este reprezentată o diagramă a distribuţiei diferitelor nivele de energie pentru o moleculă oarecare. Sînt ilustrate două nivele de energie ce corespund la două stări electronice diferite. Apoi, fiecărui nivel de energie electronic îi corespunde un sistem propriu de nivele de oscilaţie notate cu numele cuantice v. In sfîrşit pentru fiecare nivel de energie pentru o stare dată de oscilaţie avem cîte un sistem de subnivele de rotaţie, notate pe figură cu litera j.

La trecerea moleculei dintr-o stare energetică în alta

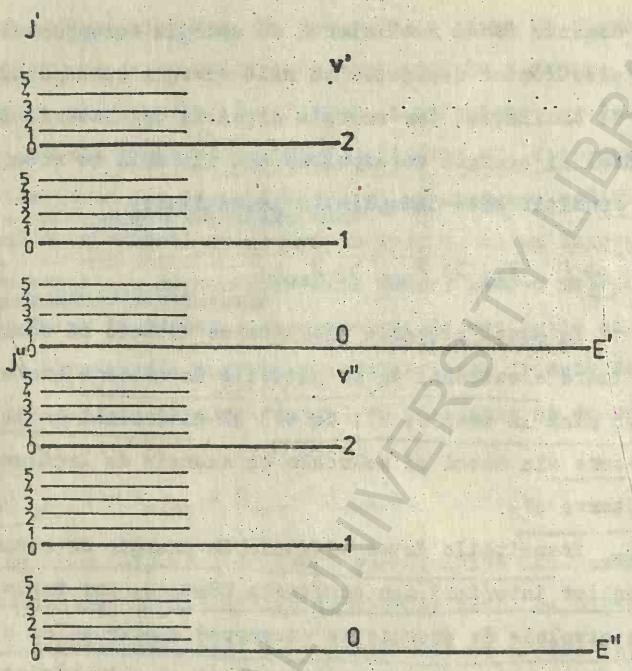


Fig.II-5. Nivelele de energie electronice, de oscilaţie şi rotaţie pentru o moleculă biatomică

pot să se modifice toate cele trei părţi ale energiei care intră în relaţia (16).

Pentru o tranziţie radiativă, conform regulei frecvenţelor a lui Bohr, avem:

$$E = h\nu = F' - F'' = (F'_{el} - F''_{el}) + (F'_{osc} - F''_{osc}) + (F'_{rot} - F''_{rot}) \qquad (18)$$

Spectrele ce le obţinem în cazul cînd molecula trece

dintr-o stare electronică în alta se numesc spectre electronice (uneori se mai numesc spectre electronice de oscilaţie). Benzile separate din aceste spectre corespund diferitelor valori ΔE_{osc} pentru un ΔE_{el} dat, iar rezolvarea acestor benzi de oscilaţie în linii ne indică diferitele valori posibile ale lui ΔE_{rot} pentru ΔE_{el} şi ΔE_{osc} bine determinate.

Dacă în urma acţiunii unei radiaţii electromagnetice asupra moleculei starea electronică nu se modifică, $\Delta E_{el} = 0$, atunci la modificarea energiei de oscilaţie iau naştere spectre de benzi care se află în domeniul infraroşu apropiat. Modificarea energiei de oscilaţie de obicei este însoţită de modificarea energiei de rotaţie şi în această situaţie ecuaţia (18) o putem scrie sub forma

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{osc} - E''_{osc}) + (E'_{rot} - E''_{rot}) \quad (19)$$

Aceste spectre de oscilaţie-rotaţie obişnuim să le numim simplu spectre de oscilaţie. Tranziţiile de acest tip pe care le suferă moleculele se manifestă atît în domeniul infraroşu apropiat al spectrului sub forma unor benzi de absorbţie sau chiar sub forma unor benzi moleculare de emisie dar de intensitate mult mai slabă, cît şi în spectrele de difuzie Raman. In cazul difuziei Raman relaţia (19) o scriem sub forma:

$$\Delta E = h\nu_{incident} - h\nu_{difuzat} \quad (20)$$

Dacă în urma unei treceri a moleculei dintr-o stare energetică în alta nu se modifică stările electronică şi de oscilaţie, $\Delta E_{el} = 0$, $\Delta E_{osc} = 0$, în schimb se modifică doar energia de de rotaţie, atunci iau naştere aşa numitele spectre de rotaţie

pură care se află în domeniul infraroşu îndepărtat şi a microundelor. In acest caz relaţia (18) devine:

$$h\nu = E = E' - E'' = E'_{rot} - E''_{rot} \qquad (21)$$

Menţionăm, de asemenea, că pot fi obţinute spectre de rotaţie pură şi prin difuzie Raman.

Nivelele de rotaţie, aşa cum am menţionat mai sus, sînt determinate de energia mişcării de rotaţie a moleculei ca un întreg. In primă aproximaţie putem compara mişcarea de rotaţie a moleculei cu o mişcare de rotaţie liberă a unui corp rigid cu trei momente de inerţie în jurul a trei axe reciproc perpendiculare.

§.10. Sensul fizic al regulilor de selecţie în cazul tranziţiilor de dipol electric

Avînd acum o imagine de ansamblu despre stările energetice în care se pot găsi atomii şi moleculele este normal să ne punem întrebarea între care nivele energetice pot să aibă loc tranziţii însoţite de absorbţie sau emisie de radiaţie, între care nivele asemenea tranziţii sînt interzise. Din punct de vedere al proprietăţilor de simetrie ale sistemelor atomice, la baza regulilor de selecţie stă reprezentarea despre două tipuri de sisteme cuantice de simetrie de semne opuse care pot fi caracterizate în cazul general cu « + » şi « - ». Cele două tipuri de simetrie, aşa cum am văzut în paragraful precedent, se deosebesc prin aceea că funcţiile de undă asociate fiecărei stări se comportă diferit la aplicarea unei operaţii de simetrie, adică funcţia de undă poate să-şi păstreze semnul în cazul simetriei de tip « + » sau să şi-l schimbe în cazul simetriei de tip « - ». Această proprietate de simetrie rezultă din condiţia

de invarianţă a patratului modulului funcţiei de undă $|\psi|^2$, care descrie de fapt distribuţia densităţii electronice din moleculă. La aplicarea oricărei operaţii de simetrie funcţia de undă iniţială se modifică şi trece într-o nouă funcţie de undă, adică:

$$\psi' = c\,\psi \text{ , dar } |\psi'|^2 = |\psi|^2$$

Aici $c = 1$. Dacă repetăm operaţia de simetrie trebuie neapărat să obţinem sistemul fizic considerat în starea iniţială descris de funcţia de undă ψ. La repetarea operaţiei de simetrie putem scrie:

$$\psi'' = c\psi' = c^2\psi \text{ , de unde rezultă că } c = \pm 1,$$

$$\text{adică } \psi' = \pm\psi$$

Pentru a obţine regulile de selecţie care să fie definite în funcţie de simetria sistemului molecular trebuie să luăm în considerare proprietăţile momentelor de dipol ale tranziţiilor sau componentele acestor momente după axele de coordonate. La baza regulilor de selecţie avem invarianţa elementului de matrice a momentului de dipol la aplicarea operaţiilor de simetrie.

Pentru două funcţii de undă date $\psi_j(x)$ şi $\psi_k(x)$, elementul de matrice este dat de expresia:

$$\mu_{jk} = \int \psi_j^*(x)\,\mu(x)\,\psi_k(x)\,dx \qquad (22)$$

Dacă acest element de matrice nu-şi modifică semnul la aplicarea unei operaţii de simetrie (adică $\vec{\mu}_{jk} \to \vec{\mu}_{jk}$), atunci tranziţia căreia i-am asociat un astfel de moment de dipol este permisă. In cazul în care momentul de dipol al tranziţiei îşi schimbă semnul ($\vec{\mu}_{jk} \to -\vec{\mu}_{jk}$) adică $\mu_{jk} \equiv 0$, atunci această tranziţie este interzisă din considerente de simetrie ale sis-

temului. In legătură cu afirmaţiile făcute putem da cîteva exemple concrete. Să luăm o moleculă heteropolară cum ar fi HCl. In timpul oscilaţiilor celor două nuclee se produce o mişcare oscilatorie rezultantă a sarcinei şi molecula se comportă ca o sarcină izolată care vibrează. Această sarcină poate să interacţioneze cu componenta cîmpului electric a radiaţiei electromagnetice incidente. In acest caz oscilaţiile respective vor fi active în spectrul infraroşu. Facem deodată precizarea că molecula de acid clorhidric este o moleculă polară ($\mu \neq 0$) şi că în timpul oscilaţiilor celor două nuclee variaţia momenului de dipol în raport cu coordonatele ce determină mişcarea nucleelor este diferită de zero.

Condiţia generală de apariţie a benzilor de oscilaţie în infraroşu o putem scrie sub forma:

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0 \qquad q = \text{coordonată generalizată}$$

In cazul moleculelor nepolare ($\mu = 0$) datorită oscilaţiilor nucleelor nu se produce o deplasare rezultantă a sarcinei electrice şi molecula nu va interacţiona cu radiaţia electromagnetică incidentă. O asemenea oscilaţie nu se va manifesta în spectrul infraroşu sub forma unei benzi şi prin urmare putem afirma că este interzisă.

In mod analog se poate arăta că o moleculă va putea avea un spectru de rotaţie în domeniul infraroşu îndepărtat sau al microundelor dacă momenul de dipol se modifică în raport cu direcţia radiaţiei electromagnetice ce acţionează asupra moleculei ce se roteşte. Pentru a fi îndeplinită o asemenea condiţie trebuie în primul rînd ca molecula să aibă un moment de dipol, $\mu \neq 0$

In spectrele de difuzie Raman regula generală de selecţie pentru apariţia spectrului de oscilaţie impune ca mişcarea nucleelor din moleculă să se facă astfel încît să se modifice polarizabilitatea acesteia, adică:

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$$

unde α - este polarizabilitatea moleculei, q - coordonată generalizată. Pentru o moleculă biatomică homeopolară această condiţie este îndeplinită întotdeauna atunci cînd se modifică lungimea legăturii internucleare, deci este îndeplinită condiţia ca să obţinem spectrul de oscilaţie prin difuzie Raman.

In cazul spectrelor Raman de rotaţie trebuie să fie îndeplinită următoarea condiţie. Polarizabilitatea moleculei după o direcţie perpendiculară pe axa de rotaţie a moleculei trebuie să fie anizotropă. Legat de aceasta facem următoarea precizare. Orice moleculă care posedă o axă de rotaţie de ordinul trei sau mai mare nu poate să aibă un spectru de rotaţie de difuzie Raman, corespunzător rotaţiei în jurul axei principale deoarece în acest caz polarizabilitatea în orice direcţie perpendiculară pe axa principală va fi aceeaşi. Astfel, benzenul nu posedă spectru de rotaţie de difuzie Raman corespunzător rotaţiei moleculei de benzen în jurul axei principale, care este de ordinul şase. Un asemenea spectru pentru molecula de benzen poate să apară numai dacă molecula se roteşte în jurul unei axe care se află în planul moleculei.

In spectroscopia moleculară o importanţă deosebită o au şi regulile de selecţie care se referă la numerele cuantice j şi m_j ce caracterizează momentul cinetic al moleculei şi respectiv

proiecţia acestui moment cinetic. Pentru tranziţii de dipol regulile de selecţie amintite au forma:

$$\Delta j = 0, \pm 1$$
$$\Delta m_j = 0, \pm 1 \qquad (23)$$

Sensul fizic al acestor reguli de selecţie constă în conservarea momentului cinetic pentru sistemul "moleculă-foton". In cazul tranziţiilor de dipol electrice şi magnetice are loc emisia sau absorbţia fotonului cu un moment cinetic egal cu unitatea ($|\vec{\ell}| = 1$). In cazul tranziţiilor de cvadripol momentul cinetic al fotonului emis sau absorbit este egal cu 2.

Dacă admitem că momentele cinetice ale moleculei aflată în stările energetice de bază şi excitată sînt egale respectiv cu $\vec{L}_j$ şi $\vec{L}_k$, atunci pentru o tranziţie de dipol însoţită de absorbţia unui foton este îndeplinită condiţia.

$$\vec{L}_j + \vec{\ell} = \vec{L}_k \qquad (24)$$

iar pentru emisia unui foton (tranziţia $k \to j$) condiţia:

$$\vec{L}_k = \vec{L}_j + \vec{\ell} \qquad (25)$$

In fig.II-6 sînt reprezentate intuitiv construcţiile vectoriale pentru cele trei situaţii posibile în cazul tranziţiilor de dipol $\Delta j = +1$; $\Delta j = 0$ şi $\Delta j = -1$.

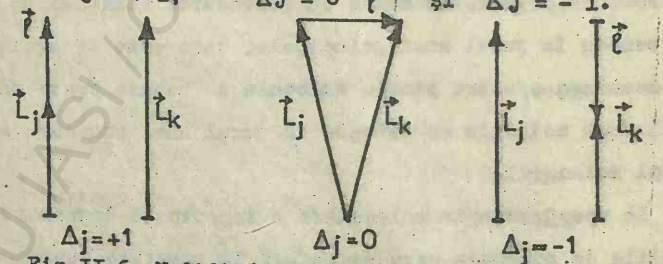


Fig.II-6. Modificările momentului cinetic ale unei molecule în cazul tranziţiilor dipolare

§.11. Legităţi generale în spectrele de rotaţie

Spectrele de rotaţie moleculare pot fi mai uşor obţinute dacă substanţele sînt cercetate în stare de vapori la presiuni mici. Modelul cel mai des folosit în spectroscopie pentru studiul mişcării de rotaţie a moleculelor biatomice este modelul rotatorului rigid (fig.II.7). Masele celor doi atomi A şi B aflaţi la distanţa internucleară de echilibru sînt respectiv egale cu m_A şi m_B.

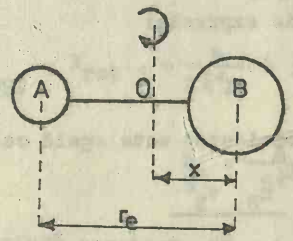


Fig.II.7. Molecula biatomică AB

Este evident că un asemenea model posedă două grade de libertate ce corespund mişcărilor de rotaţie a moleculei în jurul a două axe de rotaţie reciproc perpendiculare şi care trec prin centrul de masă al moleculei AB.

Momentul de inerţie al moleculei AB faţă de o axă de rotaţie perpendiculară pe linia ce uneşte nucleele atomilor A şi B este de forma:

$$I = m_A (r_e - x)^2 + m_B x^2 \qquad (26)$$

Condiţia de echilibru a moleculei AB o putem scrie sub forma egalităţii momentelor forţelor ce acţionează asupra atomilor A şi B. In acest caz avem:

$$m_A (r_e - x) = m_B x \qquad (27)$$

de unde

$$x = \frac{m_A r_e}{m_A + m_B}$$

Inlocuind în expresia momentului de inerţie găsim:

$$I = m_A \left(r_e \left(- \frac{m_A\, r_e}{m_A + m_B} \right)^2 + m_B \left(\frac{m_A\, r_e}{m_A + m_B} \right)^2 = \frac{m_A\, m_B}{m_A + m_B}\, r_e^2 \right. \qquad (28)$$

Introducînd noţiunea de masă redusă, definită prin relaţia

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

obţinem pentru momentul de inerţie expresia:

$$I = M\, r_e^2 \qquad (29)$$

Energia cinetică a rotatorului considerat este egală cu:

$$E_k = \frac{m_A\, v_A^2}{2} + \frac{m_B\, v_B^2}{2}$$

Luînd în consideraţie faptul că $v_A = \omega (r_e - x)$ şi $v_B = \omega x$, unde ω este viteza unghiulară, obţinem pentru energia cinetică relaţia:

$$E_k = \frac{\omega^2}{2} \left[m_A (r_e - x)^2 + m_B\, x^2 \right] = I\, \frac{\omega^2}{2} \qquad (30)$$

Din cele prezentate rezultă că putem înlocui mişcarea de rotaţie a celor doi atomi de masă m_A şi m_B cu mişcarea unei singure particule de masă redusă M şi care se roteşte în jurul centrului de greutate O. Din punct de vedere al mecanicii clasice o asemenea particulă poate avea orice valoare pentru energia de rotaţie. Mecanica cuantică ajunge la altă concluzie şi anume că energia mişcării de rotaţie este cuantificată, adică ia numai anumite valori bine determinate. Ecuaţia lui Schrödinger care descrie mişcarea unei particule pe un cerc poate fi rezolvată exact.

Momentul cinetic $\vec{L} = \vec{I} \times \vec{\omega}$ se cuantifică după legea:

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j\ (j+1)}$$

unde j este numărul cuantic de rotaţie. Ţinînd cont de relaţia (30) putem scrie:

$$E_{rot\ j} = E_k = \frac{L^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\ j\ (j+1)$$

$$E_{rot\ j} = \frac{h}{8\pi^2 I}\ h\ j(j+1) = B_0\ h\ j(j+1) \qquad (31)$$

unde

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I} \qquad (32)$$

reprezintă constanta de rotaţie. Indicele constantei de rotaţie indică starea de oscilaţie căreia îi aparţine rotaţia considerată. Numărul cuantic de rotaţie poate lua valori întregi, inclusiv valoarea zero, adică j = 0, 1, 2, 3, ... Conform relaţiei (31) se observă că pentru J = 0, $E_{rot\ j} = 0$, adică mişcarea de rotaţie nu posedă energie în starea de rotaţie j = 0.

In fig.II.8. sînt reprezentate stările energetice de rotaţie şi tranziţiile din stările inferioare pentru o moleculă biatomică heteronucleară.

Diferenţa de energie dintre două nivele de rotaţie consecutive este egală cu:

$$\Delta E_{rot} = B_0\ h \left[j'(j'+1) - j''\ (j''+1)\right] \qquad (33)$$

unde prin j' am notat starea de rotaţie de energie mai mare, iar prin j" starea de energie mai mică. Intrucît regula de selecţie ne dă $\Delta j = \pm 1$, diferenţa de energie între două nivele energe-

tice de rotaţie consecutive este:

$$\Delta E_{rot} = B_o \, h \cdot 2 \, j' \qquad (34)$$

Cunoscînd intervalele spectrale dintre linii putem afla din relaţia (34) constanta de rotaţie B_o , iar cu ajutorul relaţiei (32) găsim momentul de inerţie al moleculei biatomice considerate. In acest fel, singurul parametru structural al moleculei (distanţa internucleară de echilibru r_e) îl putem afla folosindu-ne de relaţia (28).

Aplicînd modelul rotatorului rigid, în calitate de exemplu, putem calcula parametrii structurali ai moleculei HI. In infraroşu îndepărtat, spectrul de rotaţie al acestei molecule constă dintr-o serie de linii cu un interval spectral între ele de $\Delta\tilde{\nu} = 12{,}8 \ cm^{-1}$.

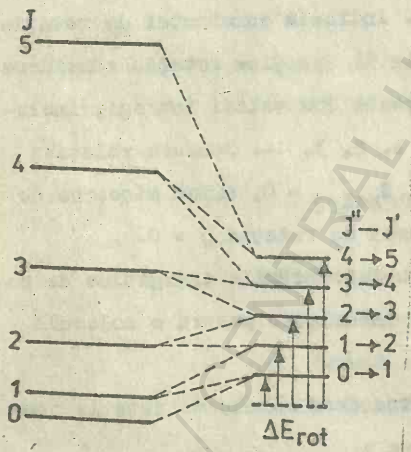


Fig.II-8. Spectrul de rotaţie al unei molecule biatomice heteronucleare

Frecvenţa corespunzătoare de rotaţie va fi:

$$\Delta\nu = \frac{c}{\lambda} = 3.00.10^{10}.12{,}8 = 3.84.10^{11} \ Hz$$

Diferenţa de energie între două nivele de rotaţie consecutive va fi egală cu:

$$h\Delta\nu = (6{,}62 \cdot 10^{-27})(3.84.10^{11}) = 2.54.10^{-15} \ erg.s$$

Revenind la figura II-8, facem sublinierea că interva-

lul dintre liniile spectrale conform relaţiei (34) este constant şi egal cu $\Delta\nu = 2\ B_o$. In acest fel diferenţa de energie dintre două nivele de rotaţie consecutive devine:

$$\Delta E_{rot} = h\Delta\nu = h.2\ B_o = \frac{2\ h^2}{8\pi^2 I}$$

Din această ultimă relaţie găsim $I = 4.37.10^{-40}\ g.cm.^2$

Iodul are numărul de masă egal cu 127. Prin urmare masa redusă a moleculei de HI este:

$$M = \frac{127.2}{127+1} \cdot \frac{1}{6,02.10^{23}} = 1,65.10^{-24}\ g$$

Folosindu-ne acum de relaţia (28) avem:

$$r_e^2 = \frac{4.37.10^{-40}}{127 + 1} = 2,65.10^{-16}\ cm^2 \quad şi$$

$$r_e = 1,63\ \mathring{A}$$

La o analiză atentă a spectrelor de rotaţie pură se constată că intervalul dintre liniile spectrale se micşorează odată cu creşterea numărului cuantic j. Această comportare se explică prin aceea că la energii de rotaţie mai mari efectul forţei centrifuge creşte şi din această cauză distanţa internucleară de echilibru creşte şi prin urmare va creşte momentul de inerţie al moleculei. Drept consecinţă intervalele de frecvenţă dintre linii se vor micşora. In plus aici trebuie să mai adăugăm şi faptul că în procesul de rotaţie pot să se producă şi oscilaţiile nucleelor. Luînd în consideraţie cele arătate, expresia corectă a energiei de rotaţie capătă forma:

$$E_{rot} = B_0 h j(j+1) - D_0 h \left[j (j+1) \right]^2 \qquad (35)$$

în care constanta D este aproximativ 10^{-4} B. Rezultă că al doilea termen din relaţia (35) este destul de mic şi în majoritatea cazurilor se neglijează.

In cazul moleculelor poliatomice liniare se aplică aceleaşi relaţii ca şi în cazul moleculelor biatomice. Problema este totuşi mai complicată. De exemplu în cazul molecuiei OCS avem un singur moment de enerţie şi două distanţe internucleare de echilibru. Problema se poate rezolva dacă luăm două molecule cu izotopi diferiţi (deci mase diferite) şi dacă admitem că în această situaţie lungimile legăturilor rămîn aceleaşi. In acest fel vom obţine două momente de inerţie şi vom putea afla cei doi parametri ai moleculei.

Valorile distanţelor internucleare de echilibru din unele molecule poliatomice liniare

Molecula	Legătura	r_e (Å)	Legătura	r_e (Å)
NNO	NN	1,126	NO	1,191
BrCN	CBr	1,790	CN	1,159
ClCN	CCl	1,629	CN	1,163
HCN	CH	1,064	CN	1,156
HC ≡ C-CN	CC	1,382	C = C	1,203

§.12. Spectrele de rotaţie ale moleculelor poliatomice

Legităţile descrise în cazul moleculelor biatomice în general, apar şi în cazul moleculelor poliatomice, însă spectrele de rotaţie ale moleculelor poliatomice se complică destul de

mult.

O moleculă poliatomică neliniară se poate roti în jurul a trei axe reciproc perpendiculare cu centrul de coordonate în centrul de masă al moleculei (fig.II-9). Axele de coordonate sînt:

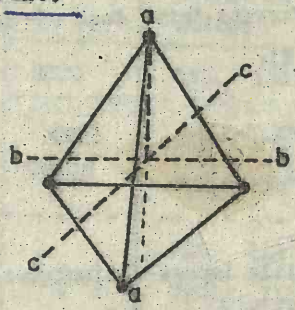


Fig.II-9.Sistemul de axe de coordonate în cazul analizării rotaţiei unei molecule poliatomice

«a - a» ; «b - b» ; «c - c» ; iar momentele de inerţie le-am notat respectiv cu I_a, I_b şi I_c.Pentru orice moleculă poliatomică dacă avem $I_a = I_b = I_c$ obţinem aşa numitul rotator sferic. In cazul în care $I_a \neq I_b = I_c$ avem rotatorul simetric, iar cînd cele trei momente de inerţie sînt diferite ($I_a \neq I_b \neq I_c$) avem rotatorul asimetric.

Pentru rotatorul simetric expresia energiei de rotaţie este de forma:

$$E_{rot,\ j\,k} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} j(j+1) + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b}\right) \qquad (36)$$

Din punct de vedere al mecanicii cuantice, pentru descrierea mişcării de rotaţie a moleculelor poliatomice neliniare sînt necesare trei numere cuantice: - numărul cuantic de rotaţie j, corespunzător cuantificării pătratului momentului cinetic de rotaţie, numărul cuantic m_j, corespunzător cuantificării proiecţiei momentului cinetic pe o axă preferenţială fixă în spaţiu şi numărul cuantic k, dat de cuantificarea proiecţiei momentului de rotaţie pe o axă de simetrie legată de moleculă.

Dacă rotaţia moleculei în jurul axei «a - a» nu duce

la modificarea momentului de dipol în raport cu direcţia radiaţiilor incidente, atunci pentru astfel de rotaţii nu avem absorbţie de radiaţii. Pentru aceste rotaţii regula de selecţie va avea forma $\Delta k = 0$. Pentru numărul acuantic j, ca şi în cazul moleculelor liniare, regula de selecţie are forma $\Delta j = \pm 1$. Deoarece k nu poate să se modifice, diferenţa între două nivele consecutive, conform ecuaţiei (36), va fi:

$$\Delta E_{rot\ j,k} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right] \qquad (37)$$

pentru $j' - j'' = 1$

Facem sublinierea că în condiţiile impuse ultimul termen din ecuaţia (36) dispare din expresia diferenţei de energie $\Delta E_{rot\ j,k}$. Dacă notăm $\frac{h}{8\pi^2 I_b} = B_o^b$, atunci relaţia (37) devine:

$$\Delta E_{rot\ j,k} = B_o^b\, h\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right]$$

Observăm că ultima relaţie este identică cu relaţia (33) valabilă pentru molecule liniare. De aceea, procedura de determinare a parametrilor structurali în cazul moleculelor poliatomice de tip rotator simetric este identică cu cea prezentată pentru molecule biatomice.

Moleculele poliatomice de tipul rotatorului asimetric au trei momente de inerţie diferite între ele. Aceste molecule poliatomice nu posedă simetrie sau dacă posedă atunci sînt de simetrie joasă (pot avea un plan de simetrie sau două, de exemplu). Problema în acest caz trebuie rezolvată pentru fiecare moleculă în parte.

Parametrii structurali ai unor molecule de tip rotator asimetric obținuți prin metoda spectroscopiei de microunde

Molecula	Unghiul dintre legături	Legătura	r_e (Å)	Legătura	r_e (Å)
HNCO	HNC, $128^0 5'$	HN	0,987	NC	1,207
CH_3CH	HCH, $109^0 28'$ COH, $110^0 15'$	CH OH	1,10 0,958	CO	1,421
CH_2Cl_2	HCH, $112^0 0'$ ClCCl, $111^0 47'$	CH	1,068	CCl	1,772

§.13. Legități generale în spectrele de oscilație-rotație.

Spectrele de oscilație ale moleculelor pot fi studiate în orice stare de agregare ale substanțelor: de gaz, lichidă sau solidă. In spectroscopie pentru analiza mișcărilor de oscilație ale nucleelor din molecule se folosește deș noțiunea de variație a energiei potențiale în funcție de distanța internucleară U(r). In cazul mișcării de oscilație a nucleelor prin energie potențială înțelegem energia totală a electronilor (adică potențială și cinetică). Cele afirmate sînt motivate de faptul că la deplasarea nucleelor din poziția de echilibru, forțele chimice de legătură caută să-i readucă în poziția inițială. Dar legăturile chimice sînt determinate în primul rînd de mișcarea electronilor și prin urmare forțele care readuc nucleele în pozițiile inițiale iau naștere pe seama modificării energiei totale a elec-

tronilor, modificare condiţionată de schimbarea poziţiilor nucleelor unele faţă de altele. In acest context energia totală a electronilor are sensul unei energii potenţiale U(r).

Găsirea formei analitice a funcţiei U(r) pentru un interval mai mare de valori ale lui r, chiar pentru molecule biatomice este o problemă destul de complicată. Se cunoaşte că energia potenţială posedă un minim pentru $r = r_e$, unde r_e este distanţa internucleară de echilibru. In acest fel putem descompune funcţia U(r) într-o serie de puteri după valorile $(r - r_e)$ în felul următor:

$$U(r) = U(r_e) + \frac{dU}{dr}(r - r_e) + \frac{1}{2}\frac{d^2U}{dr^2}(r - r_e)^2 + \dots \quad (37)$$

Intrucît $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r = r_e} = 0$, ultima relaţie pentru cazul micilor oscilaţii se poate scrie sub forma:

$$U(r) - U(r_e) = U(q) = K\frac{(r - r_e)^2}{2} \quad (38)$$

unde

$$K = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r = r_e}$$

Sau

$$U(r - r_e) = K\frac{(r - r_e)^2}{2} \quad (39)$$

Din punct de vedere al teoriei clasice molecula biatomică se comportă ca un oscilator armonic de masă M, în care M este masa redusă a celor doi atomi şi care oscilează cu o frecvenţă

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{M}} \quad (40)$$

Conform aceleeaşi teorii energia de oscilaţie a moleculei poate să ia orice valoare, adică molecula poate să se găsească în orice stare energetică de oscilaţie de pe curba dată de relaţia (39). Aplicînd teoria cuantică ajungem la concluzia că energia oscilatorului armonic este cuantificată. Rezolvînd ecuaţia lui Schrodinger pentru acest oscilator şi folosind forma potenţialului dată de funcţia (39) găsim pentru energie o expresie simplă de forma:

$$E_{osc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 \qquad (41)$$

unde v - reprezintă numărul cuantic de oscilaţie care poate lua valorile 0, 1, 2, 3, .. Sistemul de nivele de oscilaţie din fig.II-10 a, aflate la intervale egale cu $h\nu_0$ corespunde expresei energiei dată de formula (41).

Regula de selecţie pentru tranziţiile dintre nivelele de oscilaţie indicate prin săgeţi se scrie sub forma:

$$\Delta v = \pm 1$$

In această situaţie spectrul oscilatorului armonic constă dintr-o singură linie sau bandă la frecvenţa ν_0. Această frecvenţă este frecvenţa proprie de oscilaţie a oscilatorului armonic(fig. II-10 a). In limitele micilor oscilaţii rezultatele teoriilor clasice şi cuantice coincid.

Pentru oscilaţii de amplitudine mai mare nu mai putem aproxima molecula biatomică cu un oscilator armonic. Oscilaţiile reale ale moleculelor vor fi întotdeauna mai mult sau mai puţin anarmonice. In această situaţie forma funcţiei (39) se schimbă. Pînă în prezent au fost propuse mai multe funcţii care să des-

orie forma reală a curbelor U(r). Una din cele mai cunoscute

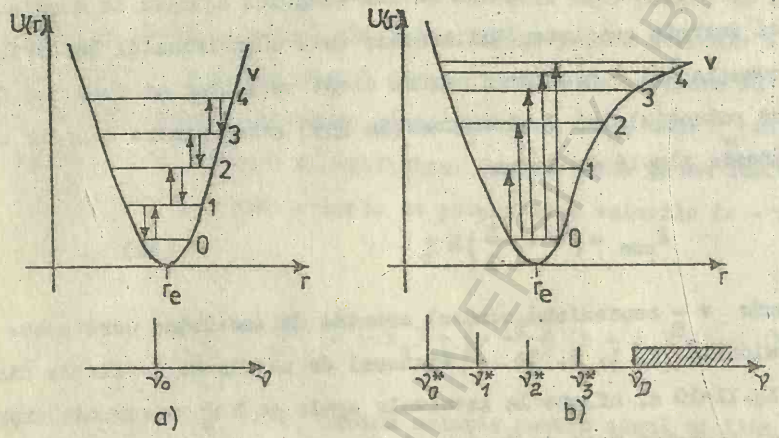


Fig.II-10. Curbele de energie potenţială, nivelele de energie şi reprezentarea schematică a spectrelor pentru oscilatorul armonic (a) şi oscilatorul anarmonic (b)

funcţii de acest tip este formula propusă de Morse.

$$U(r - r_e) = D\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2 \qquad (42)$$

unde a - este o constantă ce caracterizează forma curbei, iar D - este energia de disociere a moleculei. Se poate observa din relaţia (42) că pentru $r \to \infty$, $U(r - r_e) \to D$. Pe de altă parte, pentru valori nu prea mari ale lui $(r - r_e)$ exponentul se poate descompune în serie de puteri în funcţie de parametrul $(r - r_e)$ şi dacă sînt reţinuţi doar primii doi termeni, ecuaţia (42) poa-

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

te fi scrisă sub forma:

$$U(r - r_e) = D\, a^2 (r - r_e)^2 \qquad (43)$$

Comparînd ecuaţiile (39) şi (43) găsim:

$$K = 2\, D\, a^2 \qquad (44)$$

adică în condiţiile impuse mai sus constanta elastică (constata de forţă) trebuie să fie proporţională cu energia de disociere a moleculei. O asemenea legitate este confirmată şi de datele experimentale

T a b e l 11

Valorile constantelor de forţă şi a energiilor de disociere pentru unii acizi organici.

Molecula	D(Kcol/mol)	$K.10^{-2}$, N/m
HI	71,5	2,89
HB_r	87,5	3,78
HCI	102,0	4,74
HF	145,0	8,65

Din compararea relaţiilor (40) şi (44) obţinem:

$$a = 2\pi\nu_0\sqrt{\frac{M}{2D}} \qquad (45)$$

Observăm deci, că avînd din datele experimentale frecvenţa corespunzătoare oscilaţiilor armonice ale moleculei şi energia de disociere D, putem să găsim valoarea constantei a şi după aceea să găsim forma funcţiei energiei potenţiale dată de relaţia (42), funcţie ce aproximează forma reală $U(r - r_e)$ a moleculei de cercetat. In acest fel putem determina caracterul miş-

cării de oscilaţie a nucleelor din molsculă pentru orice valori ale amplitudinilor de oscilaţie.

Valorile energiei de oscilaţie pentru un oscilator anarmonic a cărei curbă de potenţial este descrisă de ecuaţia (42), sînt date de ecuaţia:

$$E_{osc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \frac{h^2 \nu_0^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (46)$$

unde v - este un număr cuantic care poate lua valorile v=0,1,2, 3, ... Observăm că aceste nivele de oscilaţie (fig.-II-10 b) sînt din ce în ce mai apropiate pe măsură ce cresc valorile numărului cuantic v şi se unesc pentru $E_{osc} \longrightarrow D$. Regula de selecţie pentru oscilaţii anarmonice este de forma:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

şi în acest caz sînt posibile tranziţii radiative între oricare dintre nivelele de oscilaţie. Forma generală a unui spectru pentru oscilatorul anarmonic este reprezentată schematic în Fig.II-10 b. Se observă pe figură sistemul de benzi care sînt de intensitate din ce în ce mai mică pe măsură ce creşte numărul de undă, sistem de benzi urmate de un spectru continuu corespunzător emisiei sau absorbţiei de radiaţii de energie egală cu energia de disociere a moleculei considerate. Banda de oscilaţie ce corespunde tranziţiei de pe nivelul de vibraţie v = 0 pe nivelul v = 1 se numeşte bandă fundamentală sau bandă de bază şi are frecvenţa în maximul de absorbţie ν_0'. Următoarea bandă se numeşte armonica întîi şi are o frecvenţă în maxim ceva mai mică decît $2\nu_0'$. A treia bandă corespunde armonicii a doua şi frecvenţa maximului de absorbţie este egală cu aproximativ $3\nu_0'$

ş.a.m.d. Toate aceste benzi tind către limita $\nu_D \approx \frac{D}{h}$ după care începe spectrul continuu.

Ţinînd cont de faptul că frecvenţele oricăror tranziţii între nivelele de oscilaţie pot fi determinate cu ajutorul formulei

$$\nu_{v' \to v''} = \frac{1}{h}\left(E_{osc_{v'}} - E_{osc_{v''}}\right) \qquad (47)$$

unde, v' sînt numerele cuantice ale stărilor de oscilaţie de energie mai mare, respectiv v" - de energie mai mică, putem scrie frecvenţele tranziţiilor sub forma:

$$\begin{aligned} \nu_0^* &= \nu_0 (1 - 2x) \\ \nu_1^* &= 2\nu_0(1 - 3x) \\ \nu_2^* &= 3\nu_0(1 - 4x) \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad (48)$$

unde ν_0 este frecvenţa ce o obţinem cînd lucrăm în aproximaţia oscilatorului armonic, iar

$$x = \frac{h\,\nu_0}{4D} \qquad (49)$$

In figura II-10 a, este reprezentat schematic spectrul ce ar trebui să-l obţinem dacă aproximăm molecula biatomică cu un oscilator armonic. In această situaţie spectrul ar consta doar dintr-o bandă care ar avea maximul de absorbţie la frecvenţa ν_0. In realitate, pentru molecule biatomice, frecvenţele de oscilaţie pure apar în spectru destul de rar. Acest lucru este condiţionat de rotaţia moleculelor care se produc în acelaşi timp cu oscilaţiile nucleelor. Frecvenţele de rotaţie sînt de 10^2 sau

10^3 ori mai mici decît frecvenţele de oscilaţie. Să notăm frecvenţa de rotaţie a moleculei cu ν_r. Mişcările de oscilaţie şi rotaţie interacţionează între ele la fel cum ar fi interacţiona între ele două pendule cuplate. In această situaţie, în locul frecvenţei pure de oscilaţie ν_0 apar două frecvenţe $\nu_0 \pm \nu_r$, aflate în spectru nu prea departe de locul unde trebuie să apară frecvenţa de oscilaţie pură. Luînd în considerare numărul mare de molecule care pot să se rotească cu frecvenţe diferite şi ţinînd cont că fiecare moleculă absoarbe sau emite o pereche de linii, cu ajutorul unui spectrofotometru de înaltă rezoluţie de ambele părţi ale frecvenţei de oscilaţie pură ar trebui să vedem grupe de linii. Dacă sistemul dispersiv al spectrofotometrului are o putere mică de separaţie, obţinem nişte spectre continui de absorbţie cu o distribuţie a intensităţii dată în fig.II-11. Observăm că intensitatea radiaţiei absorbite de frecvenţă ν_0 este egală cu zero.

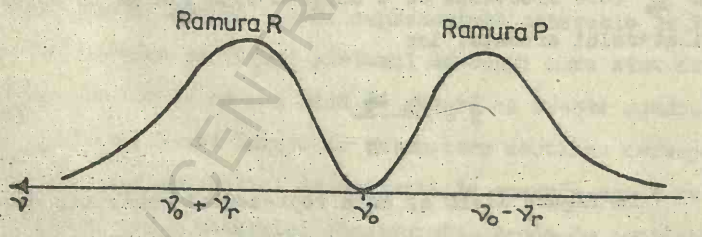


Fig.II-11.

Banda de oscilaţie-rotaţie a unei molecule biatomice heteronucleare obţinută cu un aparat spectral de joasă rezoluţie.

Argumentele în favoarea celor afirmate sînt următoarele. Energia de oscilaţie şi rotaţie a unei molecule biatomice o

putem scrie sub forma:

$$E_{osc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \qquad (50)$$

Admitem că are loc o tranziţie între două nivele de vibraţie. Diferenţa de energie o scriem astfel:

$$E'_{osc} - E''_{osc} = h\nu_0 (v'-v'') + B\,h\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right]$$

unde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

Pentru banda de oscilaţie de bază sau fundamentală $v'-v'' = 1$ şi diferenţa de energie de oscilaţie a tranziţiei considerate devine:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + B\,h\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right] \qquad (51)$$

Intr-un paragraf anterior am stabilit regula de selecţie pentru numărul cuantic de rotaţie de forma:

$$\Delta J = 0 \pm 1$$

Dacă $J' - j'' = +1$, ecuaţia (51) o putem scrie sub forma:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + 2\,B\,h\,j' \qquad (52)$$

unde j' poate lua valorile $j' = 1, 2, 3, \ldots$ în afară de valoarea zero, deoarece în acest caz J'' ar deveni negativ.

Dacă $j' - j'' = -1$, ecuaţia (51) o putem scrie în felul următor:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 - 2\,B\,h\,j'' \qquad (53)$$

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu j" = 1, 2, 3, ... în condiţii speciale poate să aibă loc şi tranziţia j' - j" = 0. In acest caz ecuaţia (51) devine:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 \qquad (54)$$

Ecuaţiile (52), (53) şi (54) pot fi scrise printr-o singură ecuaţie de forma:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + 2 B h m \qquad (55)$$

unde m poate lua valorile m = 0, ± 1, ± 2, ± 3, ...

Cînd m = 0, luăm în considerare tranziţia de oscilaţie care nu este însoţită de nici o modificare a stării energetice de rotaţie a moleculei. Această tranziţie determină apariţia în spectru a unei linii intense acolo unde începe spectrul de oscilaţie-rotaţie. Această linie poartă denumirea de ramură de zero sau ramura Q. O moleculă biatomică posedă în spectrul de oscilaţie-rotaţie o ramură Q dacă distribuţia densităţii electronice este asimetrică faţă de axa care uneşte cele două nuclee (adică posedă un moment unghiular). O moleculă care posedă un astfel de spectru în infraroşul apropiat este molecula paramagnetică ($\mu_{mag} \neq 0$) NO, cu un număr impar de electroni.

Dacă m ia valori pozitive, atunci spre frecvenţe mai mari de la linia zero, apare un grup de linii echidistante care formează ramura pozitivă sau ramura R.

Dacă m ia valori negative atunci apare în spectru un grup de linii echidistante spre frecvenţe mai mici faţă de linia de zero, acestea formînd ramura negativă sau ramura P(fig.II-12).

In spectrele diferitelor molecule, totuşi, ramurile P, Q şi R nu sînt formate din linii echidistante, iar ramura Q atunci cînd apare nu constă numai dintr-o singură linie, ci aceasta posedă chiar o structură fină. Aceste manifestări în spectre-

le de oscilaţie-rotaţie se datoresc faptului că momentele de inerţie ale moleculei nu sînt aceleaşi în stările de oscilaţie inferioară şi superioară. Dacă momentele de inerţie sînt diferite în cele două stări înseamnă că şi constantele de rotaţie vor fi diferite. Să notăm deci cu B' constanta de rotaţie pentru starea energetică superioară şi cu B" constanta de rotaţie pentru starea energetică inferioară. In aceste condiţii ecuaţia (51) devine:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + B' h j'(j'+1) - B'' h j''(j''+1) \qquad (56)$$

Impunînd ca şi înainte condiţiile:

$J' - J'' = +1$ pentru ramura pozitivă sau R,

$j' - j'' = -1$ pentru ramura negativă sau P şi

$j' - j'' = 0$ pentru ramura Q, obţinem pentru diferenţele energiilor de oscilaţie între nivele pentru care au loc tranziţii permise valorile:

Pentru ramura R:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + h(B' + B'')j' + h(B' - B'')j'^2 \qquad (57)$$

cu $j' = 1, 2, 3, \ldots$

Pentru ramura P:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 - h(B' - B'')j'' + h(B' - B'')j''^2 \qquad (58)$$

cu $j'' = 1, 2, 3, 4, \ldots$

Pentru ramura Q:

$$\Delta E_{osc} = h\nu_0 + h(B' - B'')j' + h(B' - B'')j'^2 \qquad (59)$$

cu $j' = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Pentru molecule biatomice totdeauna momentul de inerţie în starea de oscilaţie excitată este mai mare decît în starea de

oscilaţie de bază, adică $I' > I''$ şi prin urmare $B' < B''$. Din această cauză ultimii termeni din relaţiile (57), (58) şi (59) devin negativi. Mai mult, în ramurile R pe măsură ce numărul cuantic J' creşte acest termen devine treptat din ce în ce mai mare şi poate să depăşească al doilea termen din relaţia (57). Din acest motiv mărimea ΔE_{osc} la început creşte iar după aceea începe să scadă. In spectroscopie se spune că în acest caz ramura R posedă un cap de bandă, acolo unde liniile se grupează într-un mod caracteristic. Acest cap de bandă se găseşte în domeniul frecvenţelor înalte în raport cu frecvenţa liniei de zero şi ramura R începe să aibă linii din ce în ce mai puţin intense spre domeniul lungimilor de undă mai mari.

Ramurile P şi Q conţin linii a căror frecvenţă scade monoton pe măsură ce creşte numărul cuantic j'.

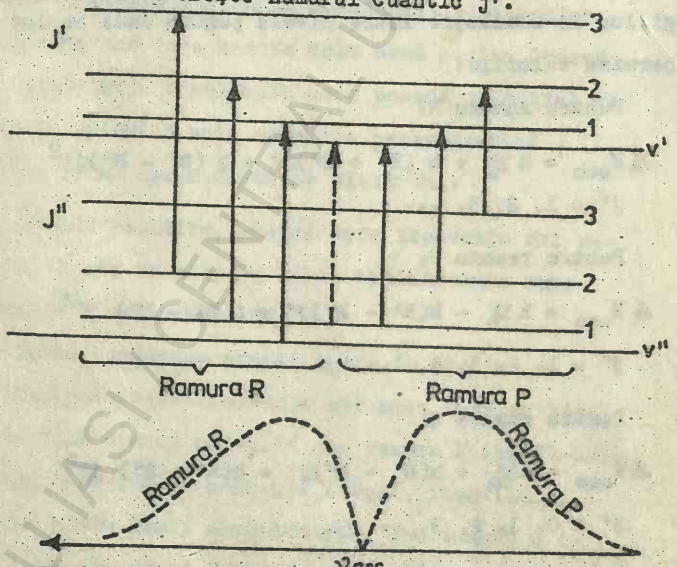


Fig.II-12. Reprezentarea schematică a tranziţiilor de oscilaţie-rotaţie în cazul spectrelor moleculelor biatomice.

În cazul moleculelor poliatomice liniare se aplică aceleași legități pentru spectrele de oscilație-rotație ca și în cazul moleculelor biatomice, dar pentru molecule poliatomice neliniare și molecule biatomice la care în același timp are loc și tranziția electronică, momentul de inerție al moleculei în stare excitată nu trebuie să fie neapărat mai mare decît momentul de inerție în starea de bază. Pot fi situații cînd $I' < I''$ și prin urmare $B' > B''$. În acest caz capul de bandă apare în ramura P și liniile devin din ce în ce mai rare spre lungimi de undă mai mici. Ramurile R și Q conțin linii a căror frecvență cresc monoton odată cu creșterea numărului cuantic de rotație. Cele afirmate sînt reprezentate schematic cu ajutorul așa numitelor diagrame Fortrat (fig.II-13).

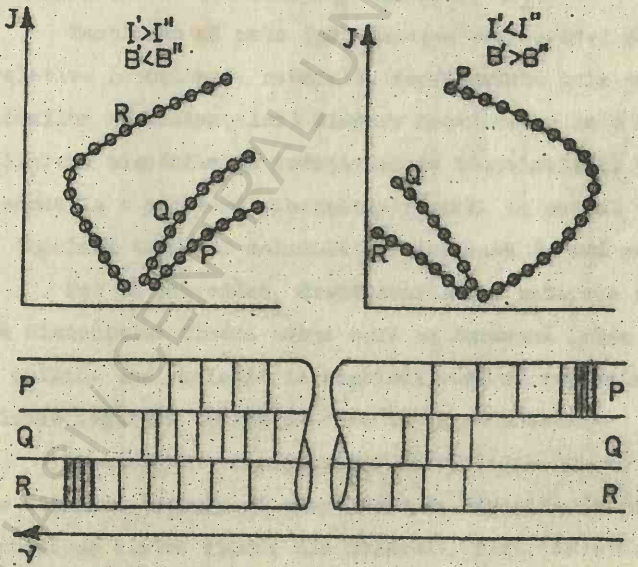


Fig.II-13. Legătura dintre ramurile P, Q și R conform diagramelor Fortrat

Studiind spectrele moleculelor, în funcţie de locul unde apar capetele de bandă, în spectrul electronic sau în spectrul de oscilaţie-rotaţie, şi observînd bineînţeles, degradarea capătului de bandă, se poate deodată stabili dacă momentul de inerţie este mai mare în starea de bază decît în starea excitată sau invers.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL III

Spectrele de oscilaţie ale moleculelor poliatomice

§.14. Alegerea coordonatelor de vibraţie

Mişcarea de vibraţie a nucleelor atomilor dintr-o moleculă constă într-o variaţie periodică a aşezării lor relative. In aceste condiţii este bine ca să alegem drept coordonate naturale de vibraţie, variaţiile distanţelor dintre atomi q, precum şi variaţiile unghiurilor dintre legăturile atomice α, faţă de valorile acestor mărimi, cînd atomii consideraţi se găsesc în poziţia de echilibru q_0 respectiv α_0.

Menţionăm că prin introducerea unor astfel de coordonate relative (coordonate naturale, reprezentate prin variaţiile unghiurilor şi distanţelor) dispare necesitatea de a mai lua în considerare mişcările de rotaţie şi de translaţie şi problema se reduce la o problemă vibraţională pură. In astfel de coordonate impulsul total al moleculei se anulează în mod automat [1].

Pot fi introduse, drept coordonate naturale şi variaţiile distanţelor dintre atomi care nu formează între ei legături chimice sau variaţii de unghiuri care nu reprezintă unghiuri dintre legături vecine şi care au un atom comun.

In alegerea coordonatelor de vibraţie naturale, în orice situaţie trebuie să ţinem cont de mărimile forţelor de interacţiune dintre atomii din moleculă, forţe care determină mişcarea de vibraţie. Aceste forţe pot fi caracterizate prin nişte constante care intervin în expresia energiei potenţiale.

Energia potenţială a unei molecule poliatomice adică energia ei electronică (E_{el}) în cazul unor nuclee fixe, este o funcţie de coordonatele naturale de vibraţie:

$$U = U(S_1, S_2, \cdots, S_r) \qquad (1)$$

In apropierea valorii minime, adică în jurul punctului pentru care $S_1 = S_2 = \cdots = S_r = 0$, funcţia ce determină energia potenţială (1) poate fi dezvoltată în serie de puteri sub forma:

$$U = U_0 + \sum_{\lambda=1}^{h} \left(\frac{\partial U}{\partial S_\lambda}\right)_0 \cdot S_\lambda + \frac{1}{2!} \sum_{\lambda\mu} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_\lambda \partial S_\mu}\right)_0 \cdot S_\lambda S_\mu +$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_{\lambda\mu\nu} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial S_\lambda \partial S_\mu \partial S_\nu}\right)_0 S_\lambda S_\mu S_\nu + \cdots \qquad (2)$$

Dacă socotim energia potenţială faţă de minimul ei, atunci $U_0 = (E_{el})_0 = 0$. Termenul liniar $\left(\frac{\partial U}{\partial S_\lambda}\right)_0$ se anulează ca urmare a condiţiilor de echilibru care trebuie să fie satisfăcute de toate coordonatele. Neglijăm de asemenea termenul cubic şi pe cei superiori ca fiind mici. Făcînd notaţia,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_\lambda \partial S_\mu}\right)_0 = K_{\lambda\mu} \qquad (3)$$

obţinem pentru cazul oscilaţiilor de amplitudine mică, efectuate în vecinătatea poziţiilor de echilibru următoarea expresie pentru energia potenţială:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} S_\lambda S_\mu \quad (K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}) \qquad (4)$$

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă că expresia (4) conține atît termenii în care intră S_λ^2 , cît și pe cei în care apar produsele $S_\lambda \; S_\mu$ între diversele coordonate.

Pentru a înțelege mai bine acest lucru alegem o moleculă triatomică XYZ neliniară (fig.III-1) și vom scrie pentru această moleculă forma explicită a energiei potențiale. Variațiile lungimilor legăturilor X - Y și X - Z le-am notat cu q_1 și respectiv q_2 , iar variația unghiului dintre legături Y-X-Z cu α . Dacă admitem că: $S_1 = q_1$, $S_2 = q_2$ și $S_3 = \alpha$ și ținînd cont și de faptul că $K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}$, relația (4) o putem scrie sub forma:

$$U = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + \frac{1}{2} K_{33} \alpha^2 + K_{13} q_1 \alpha + K_{23} q_2 \alpha + K_{12} q_1 q_2 \qquad (5)$$

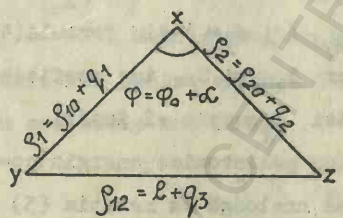


Fig.III-1

Am obținut astfel trei termeni diagonali ce conțin pătratele coordonatelor de vibrație și trei termeni nediagonali, care conțin produsele diverselor coordonate de vibrație.

Forțele care modifică lungimile legăturilor X-Y și X-Z sînt respectiv egale cu

$$f_1 = -\frac{\partial U}{\partial q_1} = -K_{11} q_1 - K_{12} q_2 - K_{13} \alpha \qquad (6)$$

$$f_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_2} = -K_{22} q_2 - K_{12} q_1 - K_{23} \alpha \qquad (7)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Forţa care modifică coordonata unghiulară este dată de relaţia:

$$f_3 = -\frac{\partial U}{\partial \alpha} = -K_{33}\alpha - K_{13}q_1 - K_{23}q_2 \qquad (8)$$

Aici f_3 are semnificaţia momentului forţei faţă de o axă perpendiculară pe planul figurii (unghiului).

In relaţia (6) primul termen reprezintă forţa cvasielastică obişnuită, care depinde de valoarea coordonatei considerate. Termenii doi şi trei dau în schimb forţele cvasielastice care modifică coordonata în cauză, însă care depind de variaţia celei de a doua legături, cum şi de variaţia unghiului.

Coeficientul K_{11} reprezintă o constantă de forţă a primei legături, iar coeficienţii K_{12} şi K_{13} caracterizează acţiunea variaţiilor legăturii a doua şi a unghiului asupra primei legături.

In felul acesta constanta de forţă K_{12} determină interacţiunea legăturilor; se obişnuieşte să se vorbească şi despre o interacţiune a coordonatelor. In legătură cu aceasta putem spune că coeficienţii nediagonali $K_{\lambda\mu}$ ($\lambda \neq \mu$) din formula(4) determină interacţiunea coordonatelor S_λ şi S_μ iar coeficienţii diagonali $K_{\lambda\lambda}$ acţiunea coordonatei S_λ asupra ei însăşi.

In cazul general al moleculelor poliatomice energia potenţială poate fi scrisă într-o formă analoagă cu relaţia (5) şi anume:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} S_\lambda^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ (\mu>\lambda)}} K_{\lambda\mu} S_\lambda S_\mu \quad (K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}) \qquad (9)$$

In relaţia (9) sînt scoşi în evidenţă termenii care depind de pătratul unei coordonate, precum şi termenii care depind de produsele a două coordonate şi care caracterizează interacţiunea

lor.

In principiu toţi coeficienţii $K_{\lambda\mu} \neq 0$, însă practic în cazul moleculelor complicate, pentru coordonatele S_λ şi S_μ corespunzătoare legăturilor sau unghiurilor, depărtate între ele, $K_{\lambda\mu}$ pot fi consideraţi ca fiind nuli.

Întrucît rezolvarea problemei privind vibraţiile se complică foarte mult ca urmare a existenţei termenilor nediagonali, este foarte indicat ca alegerea coordonatelor de vibraţie să se facă astfel, încît numărul termenilor nediagonali să fie cît mai mic.

§. 15. Metoda generală de rezolvare a problemei privind vibraţiile normale ale moleculelor

Vibraţiile normale ale moleculelor poliatomice pot fi aflate cu ajutorul teoriei generale a micilor vibraţii, cu luarea în considerare a particularităţilor specifice moleculelor [2, 3].

In teoria micilor vibraţii se porneşte de la expresiile pătratice pentru energia cinetică T şi energia potenţială U, care se pot scrie sub forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^{h} M_{\lambda\mu} \dot{S}_\lambda \dot{S}_\mu$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu=1}^{h} K_{\lambda\mu} S_\lambda S_\mu \qquad (10)$$

unde T depinde numai de vitezele $\dot{S}_\lambda = \frac{dS_\lambda}{dt}$, iar U numai de coordonatele S_λ.

Expresiile (10) pot fi scrise sub forma (9), impunînd condiţia ca: $M_{\lambda\mu} = M_{\mu\lambda}$; $K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}$;

$$T = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda}\,\dot{s}_{\lambda}^{2} + \sum_{\lambda\mu} M_{\lambda\mu}\,\dot{s}_{\lambda}\,\dot{s}_{\mu}$$

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda}\,s_{\lambda}^{2} + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \mu\neq\lambda}} K_{\lambda\mu}\,s_{\lambda}\,s_{\mu} \qquad (11)$$

Am stabilit deja că cea de a doua sumă din expresia energiei potenţiale reprezintă contribuţia interacţiunii coordonatelor. Intrucît această interacţiune este determinată de forţele cvasielastice şi se exprimă prin intermediul constantelor de forţă o vom numi interacţiune dinamică. In mod analog se poate admite că cea de a doua sumă din expresia energiei cinetice, reprezintă tot o energie de interacţiune pe care o vom numi interacţiune cinematică, deoarece nu depinde de forţele cvasielastice, ci numai de caracterul mişcării.

In cazul în care interacţiunile dinamică şi cinematică sînt neglijate, atunci toţi coeficienţii nediagonali $K_{\lambda\mu}$ şi $M_{\lambda\mu}$, pentru $\lambda \neq \mu$ se anulează, iar expresiile (11) devin:

$$T = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda}\,\dot{s}_{\lambda}^{2}$$

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda}\,s_{\lambda}^{2} \qquad (12)$$

Energia totală va fi egală cu:

$$H = T + U = \sum \frac{1}{2}\,(M_{\lambda\lambda}\,\dot{s}_{\lambda}^{2} + K_{\lambda\lambda}\,s_{\lambda}^{2}) = \sum_{\lambda} H_{\lambda} \qquad (13)$$

Relaţia (13) ne spune că energia totală este egală cu

suma energiilor H_λ a oscilatorilor armonici care vibrează după legea:

$$S_\lambda = S_{\lambda 0} \sin \omega_\lambda t = S_{\lambda 0} \sin 2\pi \nu_\lambda t \qquad (14)$$

cu frecvenţele:

$$\omega_\lambda = 2\pi \nu_\lambda = \sqrt{\frac{K_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}} \qquad (15)$$

In aceste condiţii se observă că în lipsa interacţiunilor dinamică şi cinematică, fiecare coordonată ar fi trebuit să varieze indepedent faţă de altele cu pulsaţia. ω_λ .

Desigur, în cazul general, interacţiunile dinamică şi cinematică nu sînt nule. Totuşi, energiile potenţială şi cinetică U şi T pot fi exprimate întotdeauna sub o formă analoagă cu relaţiile (12), dacă trecem de la coordonatele iniţiale S_λ la combinaţiile lor liniare, adică:

$$\xi_i = \sum_\lambda C_{i\lambda} S_\lambda \qquad (16)$$

In relaţia (16) mărimile ξ_i reprezintă aşa numitele coordonate normale, adică coordonate care variază fiecare cu o anumită frecvenţă ν_i. In aceste coordonate energiile T şi U sînt de forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\xi}_i^2$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i K_i \xi_i^2 \qquad (17)$$

în care M_i şi K_i sînt constante noi, care depind de vechile constante $M_{\lambda\mu}$ şi $K_{\lambda\mu}$, cît şi de coeficienţii $C_{i\lambda}$ ai transformării (16). In această situaţie energia totală va fi:

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H = T + U = \sum_i \left[\frac{1}{2} \left(M_i \dot{\xi}_i^2 + K_i \xi_i^2 \right) \right] = \sum_i H_i \qquad (18)$$

adică este egală din nou cu suma energiilor oscilatorilor armonici care vibrează după legea:

$$\xi_i = \xi_{io} \sin \omega_i t = \xi_{io} \sin 2\pi \nu_i t \qquad (19)$$

unde

$$\omega_i = 2\pi \nu_i = \sqrt{\frac{K_i}{M_i}} \qquad (20)$$

sînt frecvenţele vibraţiilor normale.

Din cele prezentate putem să tragem concluzia că problema micilor vibraţii se reduce la aducerea expresiilor pentru T şi U la forma (17).

Pentru a înţelege mai bine etapele ce urmează să le parcurgem pentru găsirea frecvenţelor oscilaţiilor normale, cît şi a formei acestora să analizăm în amănunt cazul unei molecule triatomice liniare de tipul ABC formată din trei atomi A,B,C, cu mase diferite (fig.III-2). Energia potenţială este de forma:

$$U = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + K_{12} q_1 q_2 \qquad (21)$$

în care:

$$q_1 = S_B - S_A \quad \text{şi} \quad q_2 = S_C - S_B \qquad (22)$$

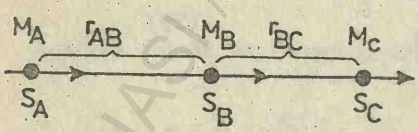


Fig.III-2

reprezintă coordonatele naturale de vibraţie, exprimate prin deplasările S_A, S_B şi S_C ale atomilor de-a lungul axei moleculei. Observăm de asemenea, că q_1 şi q_2 nu reprezintă altceva decît variaţiile lungimii le-

găturilor atomice A-B şi B-C. Ultimul termen din membru al doilea al ecuaţiei (21) reprezintă interacţiunea dinamică dintre legăturile atomice A-B şi B-C.

Energia cinetică o putem scrie sub forma:

$$T = \frac{1}{2} M_{11} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} M_{22} \dot{q}_2^2 + M_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2 \qquad (23)$$

în care

$$M_{11} = \frac{M_A(M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C}$$

$$M_{22} = \frac{(M_A + M_B) M_C}{M_A + M_B + M_C} \qquad (24)$$

$$M_{12} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_B + M_C}$$

Expresiile (24) le obţinem dacă scriem energia cinetică a mişcării faţă de centrul de greutate, exprimată prin deplasările atomilor faţă de poziţiile iniţiale şi anume:

$$T = \frac{1}{2} M_A \dot{s}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{s}_B^2 + \frac{1}{2} M_C \dot{s}_C^2 \qquad (25),$$

în acelaşi timp impunem condiţia ca impulsul total să fie nul, adică:

$$M_A \dot{s}_A + M_B \dot{s}_B + M_C \dot{s}_C = 0 \qquad (26)$$

Ţinînd cont şi de relaţiile (22) avem:

$$\dot{q}_1 = \dot{s}_B - \dot{s}_A$$
$$\dot{q}_2 = \dot{s}_C - \dot{s}_B \qquad (27)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Luînd în considerare ecuaţia (26) şi egalităţile (27) găsim:

$$\dot{s}_A = -\frac{(M_B + M_C)\,\dot{q}_1 + M_C \dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C}$$

$$\dot{s}_B = \frac{M_A\,\dot{q}_1 - M_C\,\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C} \qquad (28)$$

$$\dot{s}_C = \frac{M_A\,\dot{q}_1 + (M_A + M_B)\,\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C}$$

Introducînd relaţiile (28) în (25) şi efectuînd unele calcule găsim relaţiile (24).

Observăm că odată cu creşterea masei atomului B, coeficientul M_{12} tinde spre zero şi interacţiunea dintre legăturile atomice A-B şi B-C dispare. In acelaşi timp coeficienţii M_{11} şi M_{22}, devin acum egali cu M_A şi M_C deoarece se deplasează numai atomii A şi C, fiindcă B rămîne nemişcat.

Pentru a găsi ecuaţiile de mişcare ale nucleelor folosim ecuaţiile lui Lagrange scrise sub forma:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1}\right) = -\frac{\partial U}{\partial q_1} \qquad (29)$$

Aplicăm ecuaţiile lui Lagrange pentru energiile cinetică şi potenţiale date de expresiile (23) şi (21).

$$\frac{d}{dt}\,\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} = M_{11}\,\ddot{q}_1 + M_{12}\,\ddot{q}_2 \qquad (25)$$

$$-\frac{\partial U}{\partial q_1} = -K_{11}\,q_1 - K_{12}\,q_2$$

BCU Iaşi / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2}\right) = M_{22}\,\ddot{q}_2 + M_{12}\,\ddot{q}_1$$

$$-\frac{\partial U}{\partial q_2} = -\,K_{22}\,q_2 - K_{12}\,q_1 \qquad (25)$$

Pentru simetrie am luat deja $M_{21} = M_{12}$ și $K_{21} = K_{12}$

Ecuațiile de mișcare, folosind (25) devin:

$$M_{11}\,\ddot{q}_1 + M_{12}\,\ddot{q}_2 = -\,K_{11}\,q_1 - K_{12}\,q_2$$

$$M_{21}\,\ddot{q}_1 + M_{22}\,\ddot{q}_2 = -\,K_{22}\,q_2 - K_{21}\,q_1 \qquad (26)$$

Sistemul de ecuații (26) se poate dintr-o dată rezolva, ceeace se întîmplă de multe ori. Putem însă să obținem informații mai multe dacă îl vom rezolva mai întîi în raport cu accelerațiile $\ddot{q}_1$ și $\ddot{q}_2$. In acest fel apare net în evidență legătura dintre problema pentru două grade de libertate și problemele ce se pun pentru un singur grad de libertate, atunci cînd nu există interacțiuni.

Dacă, $M_{12} = K_{12} = 0$, atunci

$$M_{11}\,\ddot{q}_1 = -\,K_{11}\,q_1$$

$$M_{22}\,\ddot{q}_2 = -\,K_{22}\,q_2 \qquad (27)$$

de unde

$$\ddot{q}_1 = -\,\frac{K_{11}}{M_{11}}\,q_1$$

$$\ddot{q}_2 = -\,\frac{K_{22}}{M_{22}}\,q_2 \qquad (28)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Notăm: $D_{11} = \frac{K_{11}}{M_{11}}$ şi $D_{22} = \frac{K_{22}}{M_{22}}$. De aici putem determina frecvenţele vibraţiilor în aproximaţia de ordin zero.

$$\omega_1 = 2\pi\nu_1 = \sqrt{\frac{K_{11}}{M_{11}}} = \sqrt{D_{11}}$$
$$\omega_2 = 2\pi\nu_2 = \sqrt{\frac{K_{22}}{M_{22}}} = \sqrt{D_{22}} \qquad (29)$$

Pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii diferenţiale (26) înmulţim ecuaţiile cu A_{11} şi A_{12} şi le adunăm. După aceea le înmulţim cu A_{21} şi A_{22} şi le adunăm din nou. Coeficienţii A_{11}, A_{12}, A_{21} şi A_{22} îi alegem în aşa fel încît:

$$\begin{aligned} A_{11} M_{11} + A_{12} M_{21} &= 1 \\ A_{11} M_{12} + A_{12} M_{22} &= 0 \\ A_{21} M_{11} + A_{22} M_{21} &= 0 \\ A_{21} M_{12} + A_{22} M_{22} &= 1 \end{aligned} \qquad (30)$$

$$\begin{aligned} &(A_{11} M_{11} + A_{12} M_{21})\ddot{q}_1 + (A_{11} M_{12} + A_{12} M_{22})\ddot{q}_2 = \\ &= -(A_{11} K_{11} + A_{12} K_{21})q_1 - (A_{11} K_{12} + A_{12} K_{22})q_2 \\ &(A_{21} M_{11} + A_{22} M_{21})\ddot{q}_1 + (A_{21} M_{12} + A_{12} M_{22})\ddot{q}_2 = \\ &= -(A_{21} K_{11} + A_{22} K_{21})q_1 - (A_{21} K_{12} + A_{22} K_{22})\, q_2 \end{aligned} \qquad (31)$$

$$\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -D_{11} q_1 - D_{12} q_2 \\ \ddot{q}_2 &= -D_{21} q_1 - D_{22} q_2 \end{aligned} \qquad (32)$$

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$A_{11} K_{11} + A_{12} K_{21} = D_{11}$$
$$A_{11} K_{12} + A_{12} K_{22} = D_{12} \qquad (33)$$
$$A_{21} K_{11} + A_{22} K_{21} = D_{21}$$
$$A_{21} K_{12} + A_{22} K_{22} = D_{22}$$

Deci am găsit valorile accelerațiilor $\ddot{q}_1$ și $\ddot{q}_2$ ale mișcărilor de oscilație a celor două legături atomice date de relațiile (32). Soluțiile ecuațiilor (32) le alegem de forma:

$$q_1 = q_{1o} \sin \omega t$$
$$q_2 = q_{2o} \sin \omega t \qquad (34)$$

Inlocuind în relațiile (32) obținem:

$$(D_{11} - \omega^2)\, q_{1o} + D_{12}\, q_{2o} = 0$$
$$D_{21}\, q\, 1o + (D_{22} - \omega^2)\, q_{2o} = 0 \qquad (35)$$

Sistemul de ecuații (35) este compatibil dacă determinantul

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} \\ D_{21} - & D_{22} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (36)$$

este egal cu zero.

Observăm că obținem o ecuație de gradul patru, sau una patratică în $\lambda = \omega^2$. Deci putem scrie

$$\lambda^{(1)} = \omega^{2(1)} \quad \text{și} \quad \lambda^{(2)} = \omega^{2(2)} \qquad (37)$$

sau încă

$$\omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(D_{11} - D_{22})^2}{4} + D_{12}\, D_{21}} \qquad (38)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In lipsa interacţiunilor ($D_{12} = D_{21} = 0$) găsim:

$$\omega^{(1)2} = D_{11} \; ; \; \omega^{(2)2} = D_{22} \; ; \; \omega^{(1)} = \sqrt{D_{11}} \; ; \; \omega^{(2)} = \sqrt{D_{22}} \qquad (39)$$

Introducînd soluţiile (39) în sistemul de ecuaţii (35) găsim relaţiile dintre amplitudinile mişcărilor de vibraţie, adică obţinem informaţii despre forma acestor oscilaţii.

$$D_{21} q_{1o}^{(1)} + (D_{22} - \omega^{(1)2}) q_{21}^{(1)} = 0$$

$$\frac{q_{1o}^{(1)}}{q_{2o}^{(1)}} = \frac{\omega^{(1)2} - D_{22}}{D_{21}} \qquad (40)$$

$$\frac{q_{1o}^{(2)}}{q_{2o}^{(2)}} = \frac{D_{12}}{\omega^{(2)2} - D_{11}} \qquad (41)$$

Găsind valorile oscilaţiilor normale şi forma oscilaţiilor problema este complet rezolvată.

Să revenim acum asupra coeficienţilor de interacţiune cinematici $A_{\lambda\mu}$ şi a coeficienţilor de interacţiune dinamici $K_{\lambda\mu}$. Relaţiile (33) definesc coeficientul $D_{\lambda\nu}$ care poartă denumirea de coeficient de interacţiune totală.

Folosind condiţiile: $A_{11} M_{11} + A_{12} M_{21} = 1$

$$A_{11} M_{12} + A_{12} M_{22} = 0$$

$$A_{21} M_{11} + A_{22} M_{21} = 0$$

$$A_{21} M_{12} + A_{22} M_{22} = 1$$

şi relaţiile ce definesc pe M_{11}, M_{22} şi M_{12}, găsim pentru coefi-

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cienţii de interacţiune cinematică, în cazul moleculei triatomice considerate, valorile:

$$A_{11} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \; ; \quad A_{22} = \frac{M_B + M_C}{M_B M_C} \; ; \quad A_{21} = A_{12} = -\frac{1}{M_B} \qquad (42)$$

Observăm că aceşti coeficienţi, A_{11} şi A_{22} reprezintă inversul maselor reduse ale legăturilor A - B şi B - C, iar coeficientul $A_{12} = A_{21}$ sînt egali cu inversul masei atomului B, comun pentru legăturile A - B şi B - C.

Se constată că coeficienţii A pot fi calculaţi dinainte pentru diversele combinaţii posibile de legături şi unghiuri care au atomi comuni (în lipsa atomilor comuni aceşti coeficienţi sînt nuli), fără să se analizeze expresia explicită a energiei cinetice.

Ţinînd cont de ecuaţiile (33) relaţiile dintre coeficienţii de interacţiune cinematică şi dinamică, pot fi scrise sub forma generală.

$$D_{\lambda\mu} = \sum_{\mu} A_{\lambda\mu} K_{\mu\nu} \qquad (43)$$

unde însumarea se va face în raport cu al doilea indice al coeficientului A şi cu primul indice al coeficientului K. Relaţiile (43), exprimă legea de înmulţire a matricei coeficienţilor cinematici prin matricea coeficienţilor dinamici, adică avem:

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} \qquad (44)$$

Este important de reţinut că, spre deosebire de coeficienţii $A_{\lambda\mu}$ şi $K_{\mu\nu}$, coeficienţii $D_{\lambda\mu}$ nu sînt simetrici.:

$$D_{\lambda\mu} \neq D_{\mu\lambda} \qquad (45)$$

Metoda [illegible] pentru cazul moleculei triatomice liniare poate fi extinsă și pentru cazul moleculelor poliatomice, de exemplu, pentru o moleculă care posedă r grade de libertate de vibrație.

In coordonate naturale S_λ , ecuațiile diferențiale de mișcare se scriu sub forma:

$$\ddot{S}_\lambda = -\sum_\nu D_{\lambda\nu} S_\nu \quad (\lambda,\nu = 1, 2, 3, \ldots r) \qquad (46)$$

iar soluțiile lor sînt vibrații armonice de frecvență ω

$$q_\lambda = q_{\lambda 0} \sin \omega t \qquad (47)$$

ceeace conduce la un sistem de ecuații liniare omogene pentru amplitudinile vibrațiilor

$$\sum_\nu (D_{\lambda\nu} - \delta_{\lambda\nu}\omega^2)\, q_{\nu 0} = 0 \quad (\lambda,\nu = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (48)$$

unde $\delta_{\lambda\nu}$ este simbolul lui Kroneker . Condiția de compatibilitate a acestui sistem de ecuații rezidă din egalitatea cu zero a determinantului de rang r construit cu ajutorul coeficienților acestuia.

$$\begin{vmatrix} (D_{11} - \omega^2) & D_{12} & \cdots & D_{1r} \\ D_{21} & (D_{22} - \omega^2) & \cdots & D_{2r} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ D_{r1} & & & (D_{rr} - \omega^2) \end{vmatrix} = 0 \qquad (49)$$

Observăm că ecuația (49) reprezintă o ecuație de grad r în raport

cu ω^2 şi este denumită ecuaţie seculară. Rădăcinile acestei ecuaţii dau cele r frecvenţe ale vibraţiilor normale.

$$\omega^{(1)2}, \omega^{(2)2} \ldots \omega^{(r)2} \qquad (50)$$

Introducerea frecvenţelor $\omega^{(i)2}$ în ecuaţiile (48) permite găsirea valorilor corespunzătoare ale amplitudinilor.

$$q_{1o}^{(1)}, q_{2o}^{(2)}, q_{3o}^{(3)} \ldots\ldots q_{ro}^{(r)} \qquad (51)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL IV

Spectre electronice moleculare

§. 16. Explicarea distribuţiilor de intensităţi în spectrele electronice cu ajutorul principiului Franck - Condon

Pentru calcularea energiilor diverselor stări în care se poate să se găsească un sistem atomic (prin sistem atomic înţelegînd un sistem format din mai mulţi atomi) este necesar să se rezolve ecuaţia lui Schrödinger asociată sistemului. Ecuaţia se scrie în sistemul de coordonate cartezian legat de moleculă. Centrul sistemului de coordonate coincide cu centrul de masă al moleculei iar acesta este dat, într-o primă aproximaţie, de centrul de masă al nucleelor din structura moleculei. In spectroscopia electronică şi de vibraţie se alege, de obicei, un asemenea sistem de coordonate, încît să se poată neglija mişcarea de translaţie şi de rotaţie a moleculei. Acest fapt permite cercetarea spectrelor de vibraţie şi a celor electronice în condiţiile neglijării energiei de rotaţie a sistemului considerat şi deci şi a interacţiunilor mişcărilor electronice de vibraţie cu mişcarea de rotaţie.

Aproximaţia care se face este complet justificată pentru descrierea principalelor legităţi din spectrele electronice şi de vibraţie ale moleculelor poliatomice. De fapt apariţia structurii de rotaţie în spectrele electronice şi de vibraţie se observă doar la gaze şi la un număr restrîns de molecule (de tipul

moleculelor biatomice sau triatomice).

In aceste condiţii, pentru o moleculă oarecare, ecuaţia lui Schrödinger se poate scrie sub forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial z_i^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha\frac{1}{m_\alpha}\left(\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial x_\alpha^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial y_\alpha^2}+\frac{\partial^2\psi_{ev}}{\partial z_\alpha^2}\right)+$$

$$+\left(\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}+\sum_{\substack{\alpha,\beta\\ \alpha>\beta}}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}\right)\psi_{ev}=E\psi_{ev}\quad(1)$$

în care: m_e este masa electronului; m_α - masa nucleului; ψ_{ev} - funcţia de undă a sistemului; $r_{ij}=\sqrt{(x_i-x_j)^2+(y_i-y_j)^2+(z_i-z_y)^2}$ este distanţa dintre electronul i şi electronul j din sistemul considerat; $r_{i\alpha}$ - distanţa dintre electronul i şi nucleul α; $r_{\alpha\beta}$ - distanţa dintre nucleul de ordinul α şi cel de ordinul β; Z_α şi Z_β sînt sarcinile nucleelor, în care ca unitate de sarcină a fost luată sarcina electronului.

In ecuaţia (1) primul termen corespunde energiei cinetice a electronilor. Sumarea se face după toţi electronii din molecula considerată. Al doilea termen dă energia cinetică a nucleelor. Sumarea se face, de asemenea, după toate nucleele. Al treilea termen este constituit dintr-o componentă ce dă energia potenţială care corespunde respingerii coulombiene dintre doi electroni (primul termen din paranteză), dintr-o altă componentă care dă energia potenţială a atracţiei coulombiene dintre un electron şi un nucleu (al doilea termen din paranteză) şi dintr-o componentă care dă energia potenţială a respingerii coulombiene dintre nuclee (al treilea termen din paranteză).

Deoarece ecuaţia (1) este scrisă în aproximaţia coulom-

biană, înseamnă că au fost neglijate interacţiunile magnetice slabe.

Rezolvînd ecuaţia (1) se găseşte doar distribuţia spaţială a funcţiei de undă totale. Nu se obţine şi partea funcţiei de undă care să descrie şi existenţa spinului, deoarece în ecuaţia (1) nu intră spinul electronului.

Rezolvarea exactă a ecuaţiei (1) pentru cazul moleculelor complexe nu este, deocamdată posibilă. De aceea, se fac unele aproximări. Intrucît $m_\alpha \gg m_e$, se poate considera că funcţia de undă ψ_{ev} se va modifica neînsemnat odată cu modificarea coordonatelor nucleelor, în comparaţie cu variaţiile pe care le suferă ψ_{ev} atunci cînd se modifică coordonatele electronilor.

Neglijînd termenul al doilea din ecuaţia (1), admitem că nucleele nu se mişcă şi ne situăm deci în aşa numita aproximaţie adiabatică. In aceste condiţii, problema se reduce la studiul mişcării electronilor în cîmpul mai multor centre de sarcini fixe (nucleе). In consecinţă ecuaţia (1) se poate scrie sub forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\psi_e}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\psi_e}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\psi_e}{\partial z_i^2}\right)+\left[\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}\right]\psi_e=E_e\psi_e \quad (2)$$

Natural în această ecuaţie ψ_e reprezintă funcţia de undă care descrie numai mişcarea electronilor. Facem precizarea că neglijînd termenul al doilea din ecuaţia (1), s-a neglijat doar mişcarea de translaţie şi de rotaţie a nucleelor. Dar nucleele din molecula considerată pot ocupa poziţii diferite în urma unor deformări ale moleculei, de pildă. Aceste modificări ale poziţiilor nucleelor faţă de sistemul de coordonate legat de moleculă pot fi descrise cu ajutorul aşa numitelor coordonate normale sau

generalizate (q_k). Amintim, cu acest prilej, că prin coordonate normale sau generalizate se înţeleg nişte parametri independenţi unul de altul, care determină univoc poziţia sistemului, numărul lor fiind egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului considerat.

Evident, soluţiile ecuaţiei (2) vor depinde de valorile coordonatelor generalizate, adică:

$$E_e = E_e(q_k) \quad \text{şi} \quad \Psi_e = \Psi_e(x_i, q_k)$$

Dacă coordonatele q_k se modifică în mod continuu, atunci valorile proprii E_e, vor fi distribuite pe o anumită suprafaţă (pentru o moleculă biatomică se obţine doar o curbă). O asemenea suprafaţă poartă numele de suprafaţă potenţială a moleculei poliatomice (sau curba energiei potenţiale, în cazul moleculei biatomice). Menţionăm că fiecare stare electronică a unei molecule poliatomice este caracterizată printr-o suprafaţă potenţială. Suprafeţele potenţiale ale diferitelor stări electronice se deosebesc mult una de alta după formele pe care le pot avea. Dacă aceste suprafeţe nu prezintă nici un minim, atunci stările electronice sînt instabile; dacă au însă cel puţin un minim, atunci ele sînt stabile.

Suprafeţele potenţiale şi curbele de energie potenţială exprimă interacţiunile dintre mişcările electronilor şi cele ale nucleelor. Această afirmaţie se poate lămuri mai bine pe exemplul moleculei biatomice. Se ştie că între două particule oarecare (şi între doi atomi, deci) acţionează două tipuri de forţe: forţe de atracţie şi forţe de respingere.

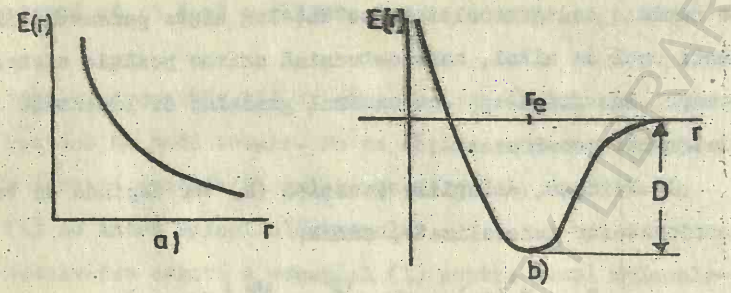


Fig.IV-1. Curba de energie potenţială pentru o moleculă biatomică nestabilă (a) şi curba de energie potenţială pentru o moleculă biatomică stabilă (b).

Dependenţa energiei de interacţiune de distanţa dintre nuclee este reprezentată schematic în figura IV-1. Dacă în sistem predomină forţele de respingere, atunci nu se poate forma legătura chimică, iar interacţiunea celor doi atomi duce la un sistem nestabil. Dacă însă energia de interacţiune prezintă un minim (fig.IV-1b), atunci se poate vorbi de apariţia unei legături chimice (sau cvasichimice) între cei doi atomi, deci se poate spune că s-a format un sistem mai mult sau mai puţin stabil. In fig.IV-1. E(r) reprezintă energia electronică totală. Pentru un sistem stabil mărimea D, din fig.IV-1b, constituie energia de disociere, iar r, este distanţa internucleară de echilibru (în punctul de pe curbă, corespunzător lui r_e, forţele de atracţie şi cele de respingere se află în echilibru).

Forţele care menţin atomii dintr-o moleculă într-o anumită dispunere sînt determinate de configuraţia electronică. Deci curbele de energie potenţială pentru diferite stări electronice în care molecula poate să existe vor fi în general dife-

rite una de alta.

Principiul Franck-Condon are la bază faptul că actul de absorbţie a unei cuante de lumină durează cam 10^{-15}s, ceea ce corespunde cu perioada de vibraţie a undei luminoase. Intr-un interval de timp atît de scurt putem admite că nu se schimbă nici poziţia şi nici impulsurile nucleelor atomilor ce compun molecula. In acest fel, atît configuraţia nucleelor, cît şi mişcarea lor relativă rămîn neschimbate în urma actului de absorbţie a luminii. Toate acestea au fost admise, deoarece se ştie că perioada de vibraţie a nucleelor este de ordinul a 10^{-12}s. In consecinţă, pe durata actului de absorbţie a luminii de către moleculă, nucleul atomic se poate deplasa cu aproximativ 1/1000 din valoarea aplitudinii de vibraţie.

Pentru a explica unele legităţi din spectrele electronice şi de vibraţie cu ajutorul principiului Franck-Condon, vom face apel la curbele de energie potenţială, de care am vorbit mai sus.

După cum reiese din ecuaţia lui Schrödinger, scrisă pentru o moleculă poliatomică, dependenţa energiei potenţiale de configuraţia nucleelor poate fi reprezentată printr-o suprafaţă într-un spaţiu multidimensional. Totuşi, comportarea moleculelor poliatomice poate fi studiată calitativ şi cu ajutorul diagramelor în două dimensiuni ale dependenţei energiei potenţiale de o coordonată generalizată, de configuraţie, reprezentată pe axa absciselor.

Astfel, în figura IV-2a este reprezentată energia potenţială a unei molecule biatomice în funcţie de distanţa internucleară în starea electronică fundamentală. In figurile IV-

2b, IV-2c, şi IV-2d, sînt date curbele de energie potenţială pentru starea electronică de bază (fundamentală) G, şi pentru

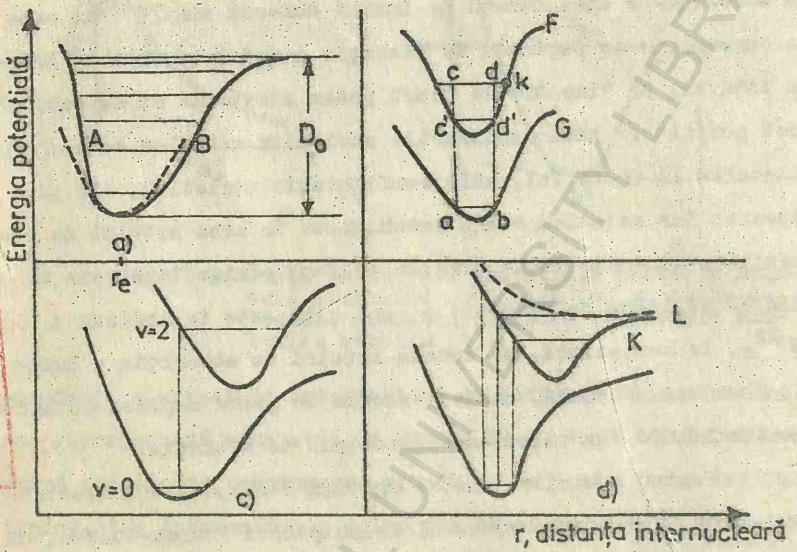


Fig.IV-2. Curbele de energie potenţială: a) pentru starea fundamentală; b),c) şi d) pentru starea fundamentală şi pentru diferite stări excitate.

diferite stări electronice excitate, F. Aceste curbe vor facilita înţelegerea distribuţiei de intensităţi în spectrele de vibraţie şi electronice ale moleculelor studiate.

Liniile orizontale din figura IV-2a, dau distribuţia sistemelor în starea electronică fundamentală, care au energii de vibraţie diferite. De exemplu, să considerăm o vibraţie de amplitudine AB pe fig.IV-2a. Energia totală, adică energia cinetică plus energia potenţială, este constantă, însă raporturile dintre energia potenţială şi cea cinetică se modifică în

BIBLIOTECA DE FIZICA
BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

timpul vibraţiei. Astfel, în punctele A şi B energia cinetică este zero şi deci sistemele au doar energie potenţială. La distanţa internucleară de echilibru, r_e , energia cinetică a sistemelor considerate este maximă, iar energia potenţială minimă. Deci punctele de pe curba continuă reprezintă variaţia energiei potenţiale cu distanţa internucleară, în timp ce o linie orizontală - de exemplu - AB - reprezintă o stare de vibraţie cu o energie totală constantă. Deoarece energia totală de vibraţie este cuantificată, înseamnă că vor fi posibile numai stări cu valori discrete ale energiei de vibraţie. Aceste stări sînt reprezentate prin liniile orizontale din fig.IV-2. şi corespund la diferite valori ale numărului cuantic de vibraţie, v = 0, 1, 2, 3, ...

Curba punctată din fig.IV-2a dă dependenţa energiei potenţiale de distanţa internucleară pentru un oscilator armonic, aşa cum rezultă din mecanica clasică. In realitate însă sistemele atomice se comportă ca nişte oscilatori anarmonici, iar curbele de energie potenţiale capătă forma celor din fig. IV-2.

Dacă distanţa internucleară devine prea mare, forţele de interacţiune care menţin, de pildă, cei doi atomi împreună, dispar, iar sistemele considerate se separă complet. Spunem în acest caz că molecula a fost disociată, iar curba de energie potenţială devine o linie orizontală. Distanţa pe verticală, D_o, dintre nivelul de vibraţie cu energia cea mai mică, ce corespunde lui v = 0 şi porţiunea orizontală a curbei de energie potenţială este proporţională cu energia de disociere a moleculei în starea electronică fundamentală.

O altă consecinţă a naturii anarmonice a forţelor interatomice dintr-o moleculă este aceea că nivelele de vibraţie devin din ce în ce mai dese odată cu creşterea numărului cuantic de vibraţie. Aceste nivele converg către o valoare care reprezintă energia de disociere. Deasupra acestui nivel, sistemului îi corespunde o succesiune de valori continue pentru energie, ceea ce înseamnă că molecula a fost disociată în fragmentele ce o compun şi că aceste fragmente capătă energii cinetice de valori arbitrare. In fig.IV-2b este dat cazul în care minimele curbelor de energie potenţială pentru starea electronică fundamentală şi pentru starea electronică excitată se găsesc pe aceeaşi verticală, adică distanţele internucleare de echilibru sînt identice. La temperatura camerei, cele mai multe molecule se vor găsi în starea de vibraţie cu energia cea mai joasă a stării electronice fundamentale. Dacă are loc o tranziţie cu absorbţie de energie, atunci, conform principiului Franck-Condon, cea mai probabilă va fi acea tranziţie pentru care configuraţia şi impulsurile nucleelor rămîn neschimbate. Aşa că în starea electronică excitată, molecula se va găsi într-o stare de vibraţie cu energia de vibraţie minimă (nivelul cel mai de jos). Deci cea mai intensă bandă de absorbţie din spectrul de vibraţie va fi banda $0 \leftarrow 0$.

Să analizăm probabilitatea ca, în urma actului de absorbţie, molecula să sufere o tranziţie din starea electronică de echilibru într-o stare de vibraţie de energie înaltă, K, a unei stări electronice excitate (fig.IV-2b). Conform principiului Franck-Condon, molecula excitată va avea o configuraţie a nucleelor reprezentată schematic pe fig.IV-2b între punctele c

şi d. Acestor configuraţii le corespund totuşi valori mari pentru energia cinetică date de distanţele verticale cc' şi dd'. In starea electronică fundamentală, pentru aceleaşi configuraţii, în punctele a şi b energia cinetică este zero, iar între aceste puncte ea este relativ mică. Tranziţiile pe nivelul K sînt deci puţin probabile, iar benzile de absorbţie corespunzătoare vor fi de intensitate foarte mică. Acest ultim caz este ilustrat schematic în fig.IV-3a în care este dată forma curbei de absorbţie pentru un ansamblu de molecule în soluţie. Banda ce corespunde tranziţiei 0 ← 0 apare în partea lungimilor de undă mari şi este cea mai intensă. Banda 1 ← 0 apare ca un umăr la lungimi de undă mai mici, iar benzile corespunzătoare tranziţiilor pe nivele de vibraţie mai înalte sînt de foarte

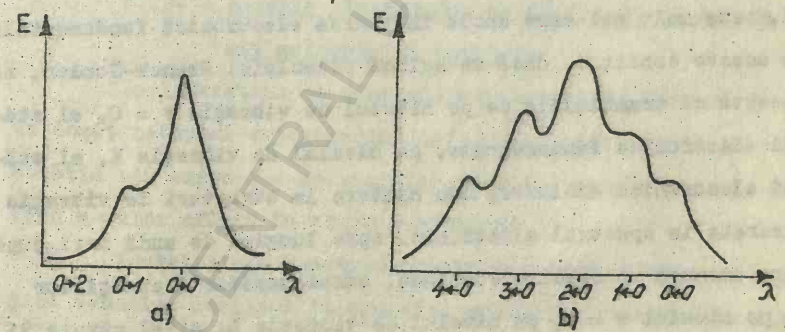


Fig.IV-3. Distribuţia de intensităţi în structura de vibraţie a unui spectru electronic, dată de principiul Franck-Condon în următoarele cazuri: a) distanţele interanucleare de echilibru în starea electronică fundamentală şi în cea excitată practic coincid; b) distanţa internucleară de echilibru în starea electronică excitată este mai mare decît în starea electronică fundamentală.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mică intensitate. Spectre de absorbţie de acest tip prezintă coloranţii polimetinici (polymethinedyes) în solvenţi organici.

In fig.IV-2c este reprezentat cazul în care, pentru starea electronică excitată, distanţa internucleară de echilibru, este mult mai mare decît în cazul curbei potenţiale pentru starea electronică fundamentală. Conform principiului Franck-Condon, de această dată, cea mai probabilă tranziţie va fi de pe nivelul de vibraţie v = 0, al stării electronice fundamentale, pe nivelul v = 2, al stării electronice excitate. Structura de vibraţie a spectrului electronic de absorbţie, pentru o substanţă oarecare în soluţie, corespunzătoare cazului descris, este arătată în fig.IV-3b.

In fig.IV-2d este reprezentată situaţia în care distanţa internucleară de echilibru, în starea electronică excitată, este mult mai mare decît în starea electronică fundamentală. In aceste condiţii, dacă se aplică principiul Franck-Condon, se observă că tranziţiile de pe nivelul de vibraţie v = 0, al stării electronice fundamentale, pe nivelul de vibraţie K, al stării electronice excitate, dau naştere la structuri de vibraţie discrete în spectrul electronic, spre lungimi de undă mari, după care urmează un spectru continuu, corespunzător tranziţiilor de pe nivelul v = 0, pe nivelul de vibraţie L, nivel căruia îi corespunde o energie de vibraţie mai mare decît energia de disociere a moleculei considerate, în stare excitată. Spectrul continuu corespunzător ultimelor tranziţii (pe nivelul L) se va întinde spre lungimi de undă scurte.

Un spectru electronic de acest fel îl prezintă vaporii de iod (fig.IV-4).

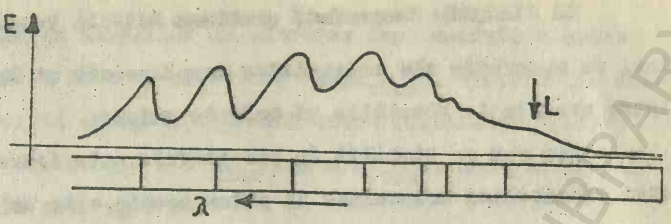


Fig.IV-4. Reprezentarea schematică a spectrului electronic al vaporilor de iod (I_2).

Cînd este vorba despre molecule complexe, stările de vibraţie pot avea energii de valori foarte apropiate şi în aceste condiţii, benzile de absorbţie care se obţin pentru diferite tranziţii de vibraţie se suprapun şi formează o bandă largă, adică structura de vibraţie a tranziţiei electronice respective dispare.

§.17. - Benzile electronice de absorbţie si emisie ale moleculelor complexe

In literatura de specialitate există în momenul de faţă un bogat material experimental privind benzile continui de absorbţie sau emise ale moleculelor organice complicate, în primul rînd a celor aflate în stare condensată.

Instalaţiile spectrofotometrice permit obţinerea poziţiei benzilor continui în spectre, precum şi distribuţia intensităţilor în aceste benzi. Intrucît aceste benzi sînt foarte largi şi asemănătoare pentru diferite clase de substanţe, studierea numai a formei şi a distribuţiei intensităţilor nu este suficientă pentru stabilirea structurii moleculelor sau a determinării interacţiunilor ce au loc în starea condensată, în particular în soluţii. De aceea sînt necesare şi studii legate de stabilirea caracteristicilor specifice de fotoluminescenţă.

Să discutăm acum problema naturii benzilor continui de absorbţie ale moleculelor complexe cît şi legătura dintre benzile de absorbţie şi cele de emisie.

Aşa cum am stabilit în paragrafele anterioare fiecărei stări electronice moleculare îi putem asocia cîte un sistem de stări energetice de vibraţie în care pot să se găsească moleculele de cercetat. In cazul moleculelor poliatomice complicate fiecărui nivel electronic îi corespund un număr foarte mare de nivele energetice de vibraţie, iar fiecărui nivel de vibraţie cîte un sistem de nivele de rotaţie, care, în cazul unor rezerve nu prea mici de enrgie de vibraţie, formează o succesiune continuă. O asemenea succesiune se obţine atît pentru starea electronică fundamentală, cît şi pentru stările electronice excitate. Pentru starea electronică fundamentală şi prima excitată avem tabloul reprezentat schematic în fig.IV-5. Numărul maxim de molecule în starea electronică fundamentală se vor găsi pe un nivel de vibraţie a cărei energie este E''_{vibr}, iar în starea electronică superioară E'_{vibr}.

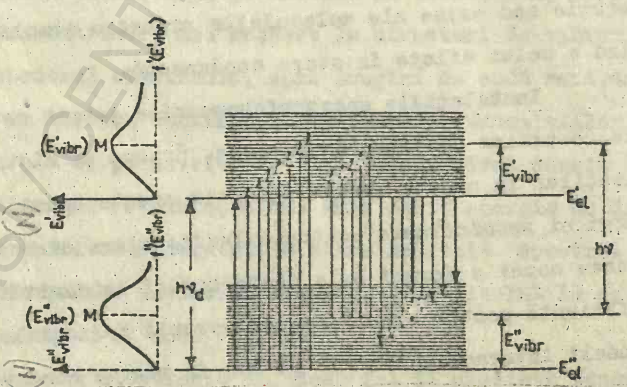


Fig.IV-5. Schemă de principiu privind apariţia benzilor de absorbţie şi emisie la molecule complexe.

Distribuţia nivelelor de vibraţie după energii o putem caracteriza prin numărul nivelelor $dg(E_{vibr})$, raportat la unitatea de interval energetic. Urmînd acest raţionament pentru intervalele de energie $d\,E''_{vibr}$ şi $d\,E'_{vibr}$, numărul nivelelor de energie este egal cu:

$$d\,g'' = g''\,(E''_{vibr})\,d\,E''_{vibr} \qquad (3)$$

Observăm deci, că $d\,g''$ şi $d\,g'$ exprimă în fond gradele de degenerescenţă ale nivelelor de vibraţie în intervalele de energie considerate.

Tranziţiile electronice moleculare de pe nivelul electronic fundamental pe cel excitat sînt însoţite de apariţia unei benzi largi de absorbţie, asemănătoare pentru un număr imens de molecule aflate atît în stare gazoasă, cît mai ales în fază condensată. Pentru un număr apreciabil de molecule, în afară de benzile largi de absorbţie se observă şi benzi largi de emisie, de regulă o singură bandă care corespunde tranziţiei de pe primul nivel electronic excitat pe cel fundamental, deci are loc un proces invers procesului de absorbţie. Dacă asupra unei astfel de substanţe trimitem o radiaţie optică excitatoare, atunci emisia de radiaţie se manifestă sub forma unor benzi de fluorescenţă. Legătura dintre banda de absorbţie de la lungimi de undă mari şi banda de emisie corespunzătoare este determinată de proprietăţile moleculei respective, considerate ca un sistem care se supune unor anumite legi statistice.

Banda de absorbţie de la lungimi de undă mari corespunde tranziţiilor de pe nivelele de vibraţie ale stării electronice fundamentale (inferioare) excitate la o anumită temperatură dată

pe diverse nivele de vibraţie ale stării electronice superioare. La temperaturi joase, cînd practic toate moleculele se găsesc în starea de vibraţie dată de numărul cuantic v = 0 şi sînt posibile tranziţii numai din această stare de vibraţie, banda de absorbţie are o limită spre lungimi de undă mari (frecvenţe mici) pentru o frecvenţă ν_{el}, corespunzătoare variaţiei $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$ a energiei electronice. Cu creşterea temperaturii tot mai multe molecule pot trece în stări de vibraţie de energie mai mare. In felul acesta absorbţia se produce de pe nivele de vibraţie de energie mai înaltă ale stării electronice inferioare şi acest lucru determină o deplasare a benzii de absorbţie spre numere de undă mai mici (fig.IV-6).

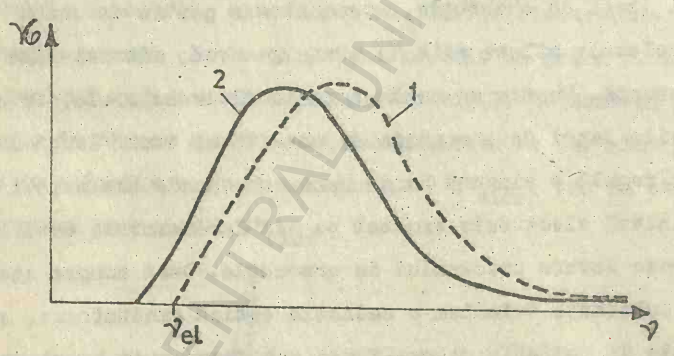


Fig.IV-6. Forma benzilor de absorbţie în cazul moleculelor complexe; 1 - la temperaturi joase; 2 - La temperatura mediului ambiant

Aşa cum am arătat mai sus, porţiunea de curbă continuă situată la stînga valorii $\nu = \nu_{el}$ ($\nu < \nu_{el}$) ia naştere pe seama absorbţiei de pe nivelele de vibraţie excitate. Porţiunea cea mai importantă a benzelor de absorbţie, aşa cum se vede din fig.IV-6. corespunde frecvenţelor $\nu > \nu_{el}$. Se observă, de ase-

menea, că odată cu creşterea frecvenţei, valoarea absorbţiei creşte, atinge un maxim iar apoi scade. Menţionăm că la temperaturi joase banda de absorbţie începe de la frecvenţe $\nu = \nu_{el}$.

Pentru explicarea formei conturului benzii de absorbţie trebuie să ţinem în primul rînd cont de faptul că, în cazul unor configuraţii de echilibru a nucleelor, pentru stările electronice fundamentală şi excitată nu prea diferite, în conformitate cu principiul Franck-Condon, cele mai posibile tranziţii vor fi acelea pentru care rezerva de energie de vibraţie nu se modifică prea mult. In acest sens, pentru o stare de vibraţie E''_{vibr}, probabilitatea de absorbţie $B(E''_{vibr}, E'_{vibr})$ a diverselor tranziţii descreşte odată cu creşterea diferenţei $(E'_{vibr} - E''_{vibr})$, iar numărul unor asemenea tranziţii va fi proporţional cu ponderea statistică (gradul de degenerescenţă) a nivelului de vibraţie din starea electronică excitată, $g'(E'_{vibr})$.

Drept rezultat, produsul $B(E''_{vibr}, E'_{vibr})\, g'(E'_{vibr})$ are un maxim pentru o anumită valoare pozitivă $E'_{vibr} - E''_{vibr}$, adică pentru frecvenţe $\nu > \nu_{el}$. In fig.IV-5, tranziţiile pentru care se obţine acest maxim sînt arătate intuitiv prin săgeţi groase.

Dependenţa de frecvenţă a probabilităţii de tranziţie de pe un nivel inferior E''_{vibr} pe nivele superioare E'_{vibr}, în cazul raportării acestei probabilităţi la unitatea de interval a energiilor superioare este de forma:

$$B_E(E''_{vibr}, \nu) = B(E''_{vibr}, E'_{vibr}) \cdot g'(E'_{vibr}) \qquad (4)$$

unde

$$h\nu = h\nu_{el} + E'_{vibr} - E''_{vibr} \qquad (5)$$

Relaţia (4) determină forma benzii de absorbţie, care ia naştere cu ocazia absorbţiei de pe nivelul de vibraţie cu energia F''_{vibr}.

Probabilitatea totală de absorbţie a fotonilor cu frecvenţa ν şi dependenţa acesteia de frecvenţa ν se poate afla dacă cunoaştem pe B_E dat de relaţia (4) şi funcţia de distribuţie $f''(F''_{vibr})$ a moleculelor după nivelele de vibraţie continue ale stării electronice fundamentale.

In cazul unei distribuţii Boltzman a moleculelor pe diferite nivele de energie, fracţiunea numărului de molecule care revin intervalului $d F''_{vibr}$ este dată de relaţia:

$$d f = f''(F''_{vibr}) d F''_{vibr} = K'' g''(F''_{vibr}) e^{-\frac{F''_{vibr}}{KT}} dF''_{vibr} \quad (6)$$

în care

$$f'' = K''.g''(F''_{vibr}) e^{-\frac{F''_{vibr}}{KT}} \quad (7)$$

are un maxim pentru o anumită valoare $F''_{vibr} = (F''_{vibr})_M$, arătată grafic în fig.IV-5, în stînga. Pe figură, valorile $f''(F''_{vibr})$ sînt luate pe orizontală.

Coeficientul de proporţionalitate k'' din ecuaţia (6) se determină din condiţia de normare a funcţiei ce determină numărul de molecule pentru un anumit interval energetic de vibraţie, adică:

$$\int d f = \int f''(F''_{vibr}) \, d F''_{vibr} = 1 \quad (8)$$

Probabilitatea de absorbţie totală o vom obţine prin însumarea tuturor probabilităţilor pentru fiecare interval energetic, adică:

$$B(\nu) = \overline{B_R(F''_{vibr}, \nu)} = \int_0^{\infty} f''(F''_{vibr})\, B_R(F''_{vibr}, \nu)\, dF''_{vibr} \qquad (9)$$

In cazul în care moleculele unei substanţe sînt excitate cu o radiaţie optică, în urma absorbţiei unei cuante de energie moleculele trec din stările electronice inferioare într-o stare electronică superioară, respectiv pe diferite stări de vibraţie ale acesteia. În acest fel sînt posibile tranziţii radiative de pe aceste stări de vibraţie excitate, pe nivele de vibraţie ale stării electronice inferioare, luînd naştere benzile electronice de emisie.

Probabilitatea de tranziţie însoţită de emisie de radiaţii o notăm cu $A(F'_{vibr}, F''_{vibr})$, iar numărul nivelelor de vibraţie raportat la unitatea de interval energetic prin $g''(F''_{vibr})$. Dealtfel, $g''(F''_{vibr})$ se mai numeşte şi pondere statistică sau gradul de degenerescenţă.

În condiţiile în care moleculele din starea electronică excitată se află toate pe nivelul de vibraţie $F'_{vibr} = 0$, adică pentru un număr cuantic $v = 0$, limita benzii de emisie dinspre lungimi de undă scurte (frecvenţe mari) va fi situată în dreptul frecvenţei ν_{el} (fig.IV-7. curba punctată).

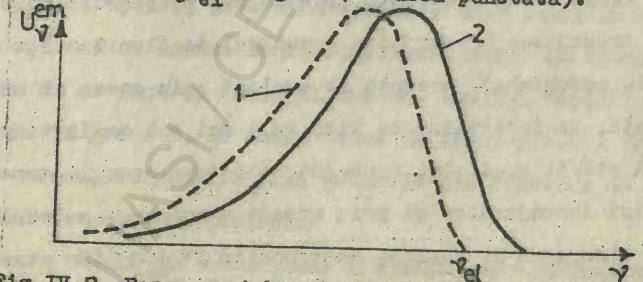


Fig.IV-7. Forma unei benzi de emisie; 1-banda de emisie cînd în starea electronică superioară $F'_{vibr} = 0$(temperaturi joase); 2-banda de emisie cînd $F'_{vibr} \neq 0$.

Cele mai probabile tranziţii sînt acelea pentru care produsul $A(F'_{vibr}, F''_{vibr}) \cdot (g'' F''_{vibr})$ devine maxim.

In mod corespunzător, în cazul benzilor de emisie, probabilitatea de emisie, raportată la unitatea de interval energetic a nivelelor inferioare, poate fi scrisă, analog cu probabilitatea de absorbţie, sub forma:

$$A_E(F'_{vibr}, \nu) = A(F'_{vibr}, F''_{vibr})\, g''(F''_{vibr}) \qquad (10)$$

unde ν se exprimă tot cu ajutorul formulei (5) ca în cazul absorbţiei.

Intrucît pentru un F'_{vibr} dat probabilitatea $A(F'_{vibr}, F''_{vibr})$ descreşte, în general, odată cu creşterea lui $|F''_{vibr} - F'_{vibr}|$, iar $g''(F''_{vibr})$ creşte odată cu creşterea lui F''_{vibr}, maximul probabilităţii se obţine pentru o anumită valoare pozitivă $F''_{vibr} - F'_{vibr}$, adică pentru frecvenţe $\nu < \nu_{el}$.

O caracteristică importantă a fluorescenţei moleculelor complexe, care se manifestă deosebit de pregnant în fluorescenţa soluţiilor lor este independenţa spectrului de fluorescenţă de lungime de undă a radiaţiei excitatoare. Chiar în cazul excitării cu o radiaţie de frecvenţă ν mult mai mare decît frecvenţa ν_{el} a tranziţiei electronice, spectrul de fluorescenţă rămîne practic neschimbat. Aceasta se explică prin aceea că molecula excitată, în intervalul de timp mult mai mic decît timpul de viaţă al stării excitate, reuşeşte să cedeze energia excedentară mediului înconjurător şi prin urmare o asemenea moleculă va dispune de o rezervă de energie de vibraţie F'_{vibr} (în starea electronică excitată F'_{el}), corespunzătoare temperaturii mediului înconjurător. Din această cauză emisia se produce analog

absorbţiei, din stări cu o rezervă de energie de vibraţie relativ mică, aceeaşi ca şi pentru starea electronică fundamentală. Curba de emisie ce se obţine, în cea mai mare parte corespunde frecvenţelor $\nu < \nu_{el}$, iar în cazul unor temperaturi suficient de joase banda de emisie se situează în întregime la frecvenţe $\nu < \nu_{el}$, cu o limită la $\nu = \nu_{el}$ (fig.IV-7, curba 1).

Distribuţia moleculelor pe diferite nivele de vibraţie în starea electronică excitată, după stabilirea echilibrului termic, va fi dată de legea lui Boltzman, care în cazul de faţă poate fi scrisă sub forma:

$$f'(E'_{vibr}) = K' g'(E'_{vibr}) e^{-\frac{E'_{vibr}}{KT}} \qquad (11)$$

Probabilitatea totală de emisie, se obţine prin mediarea relaţiei (10) şi poate fi scrisă sub forma:

$$A(\nu) = \overline{A_E(E'_{vibr}, \nu)} = \int_0^\infty f'(E'_{vibr}) A_E(E_{vibr}, \nu) dE'_{vibr} =$$

$$= K' \int_0^\infty g'(E'_{vibr}) e^{-\frac{E'_{vibr}}{KT}} \cdot A_E(E'_{vibr}, \nu)\, d\, E'_{vibr} \qquad (12)$$

Facem încă odată sublinierea că excitarea moleculelor cu radiaţii optice, determină apariţia unor benzi de emisie care în acest caz se numesc benzi de fluorescenţă. In cazul cînd excitarea nu se face cu radiaţii optice, obţinem benzi de emisie pe care în general, le numim benzi de luminescenţă. Reamintim, de asemenea, că proprietăţile generale ale benzilor de emisie nu depind de modul de excitare.

Analizînd mecanismul tranziţiilor electronice ce au loc în cazul obţinerii benzilor electronice de absorbţie şi a benzilor corespondente de emisie, Lăvşin în 1931 a stabilit pe cale

empirică legea simetriei în oglindă a benzilor de absorbţie şi emisie. Această lege a fost confirmată de un mare număr de molecule fluorescente. In conformitate cu această lege, în scara frecvenţelor atît banda de absorbţie, cît şi banda de emisie au aceeaşi formă şi sînt situate simetric în raport cu frecvenţa situată la jumătatea distanţei dintre maximele celor două benzi (fig.IV-8).

Legea simetriei în oglindă poate fi explicată dacă facem ipoteza că proprietăţile succesiunii nivelelor de vibraţie pentru diverse stări electronice sînt aceleaşi (fig.IV-9).

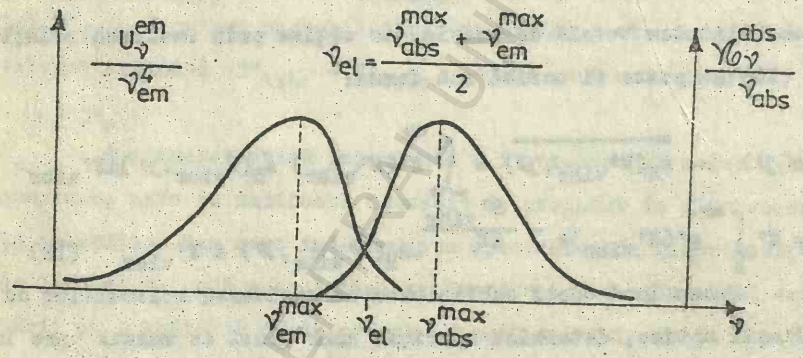


Fig.IV-8. Legea simetriei în oglindă pentru benzile electronice de absorbţie şi emisie.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

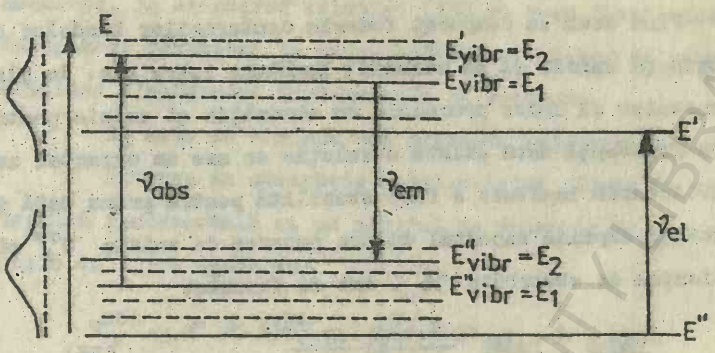


Fig.IV-9. Schema tranziţiilor pentru două succesiuni identice de nivele de vibraţie

Analizînd schema nivelelor energetice din fig.IV-9. observăm că unei tranziţii de absorbţie de pe nivelul $E''_{vibr}=E_1$ pe nivelul $E'_{vibr} = E_2$, avînd frecvenţa

$$h\,\nu_{abs} = h\,\nu_{el} + (E_2 - E_1) \qquad (13)$$

îi corespunde în emisie o tranziţie de pe nivelul $E'_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E''_{vibr} = E_2$, avînd frecvenţa:

$$h\,\nu_{em} = h\,\nu_{el} + (E_1 - E_2) \qquad (14)$$

Frecvenţele acestor tranziţii sînt situate în spectru simetric în raport cu frecvenţa tranziţiei electronice pure ν_{el}.

Totuşi, există şi numeroase cazuri cînd legea simetriei în oglindă nu este respectată, înregistrîndu-se abateri considerabile. Aceste abateri sînt explicabile deoarece ipoteza privind echivalenţa proprietăţilor stărilor de vibraţie ale nivelelor ce se combină nu trebuie să fie în mod obligatoriu valabilă pentru toate moleculele complexe.

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Pînă acum am comparat formele contururilor bandelor de absorbţie şi emisie şi am stabilit legătura între ele. In plus, s-a constatat că între procesele de absorbţie şi emisie pentru fiecare frecvenţă dată există o relaţie ce are un caracter universal. Această legitate a fost stabilită pentru prima dată de Stepanov şi exprimă raportul dintre puterea de emisie U_ν^{em} şi coeficientul de absorbţie $\varkappa_\nu$, dat de formula:

$$\frac{U_\nu^{em}}{\varkappa_\nu} = c\,\nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{KT}} \qquad (15)$$

unde c este o constantă ce depinde de condiţiile de excitare ale spectrului de emisie. Se observă că odată cu creşterea frecvenţei ν, raportul dintre puterea de emisie şi coeficientul de absorbţie descreşte brusc în apropierea valorii $\nu = \nu_{el}$, fapt care duce la o variaţie rapidă a coordonatelor U_ν^{em} şi $\varkappa_\nu$ (fig.IV-8).

Relaţia (15) permite calcularea, de exemplu, a conturului bandei de emisie dacă cunoaştem din datele experimentale conturul bandei de absorbţie, sau invers. Formula (15) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{U_\nu^{em}}{\varkappa_\nu} = d(T) \cdot \nu^3 \cdot e^{-\frac{h\nu}{KT}} \qquad (16)$$

unde funcţia $d(T) = C \cdot e^{\frac{h\nu_{el}}{KT}}$ depinde de temperatură după o lege exponenţială, însă nu depinde de frecvenţă.

Formula (16) scoate în evidenţă mai bine caracterul universal al relaţiei dintre spectrele de emisie şi absorbţie.

Facem şi sublinierea că relaţiile (15) sau (16) sînt valabile atunci cînd moleculele aflate în stări electronice excitate se găsesc în echilibru termic cu mediul înconjurător. De

asemenea, la deducerea relaţiei (15) nu s-au făcut nici un fel de ipoteze referitor la proprietăţile nivelelor de vibraţie ale stărilor electronice fundamentale şi excitate.

În cele ce urmează vom prezenta deducerea relaţiei (15).

Puterea de absorbţie a moleculelor aflate în starea electronică fundamentală şi pe nivelul de vibraţie E''_{vibr} o putem scrie ca fiind egală cu:

$$U_{\nu}^{abs} = n'' f'' (E''_{vibr}) \cdot h\nu \cdot B(E''_{vibr}, E'_{vibr}) \cdot$$

$$\cdot g:(E'_{vibr}) \rho(\nu) \qquad (17)$$

unde n'' - este numărul moleculelor aflate în starea electronică fundamentală; $f''(E''_{vibr})$ - ne dă distribuţia moleculelor pe nivelele de vibraţie a stării electronice fundamentale conform legii lui Boltzman; $\rho(\nu)$ - este densitatea de radiaţie.

Puterea de emisie spontană a moleculelor aflate în starea electronică excitată şi pe nivelul de vibraţie E'_{vibr} al acesteia este egală cu:

$$U_{\nu}^{(em)} = n'f'(E'_{vibr})\, h\nu \cdot A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) g''(E''_{vibr}) \qquad (18)$$

unde n' este numărul de molecule aflate în starea electronică excitată; $f'(E'_{vibr})$ - ne dă distribuţia moleculelor din starea electronică excitată pe nivelele de vibraţie ale acesteia.

Definim, de asemenea, mărimea numită puterea de absorbţie de volum ca fiind egală cu raportul dintre puterea de absorbţie şi densitatea de radiaţie:

$$a_{\nu} = \frac{U_{\nu}^{(abs)}}{\rho(\nu)} \qquad (19)$$

In aceste condiţii raportul dintre puterea de emisie şi puterea

de absorbţie de volum va fi egal cu:

$$\frac{U^{em}}{a_\nu} = \frac{n'f'(F'_{vibr}) \cdot A(F'_{vibr}, F''_{vibr})\, g''(F''_{vibr})}{n''f''(F''_{vibr}) \cdot B(F''_{vibr}, F'_{vibr})\, g'(F'_{vibr})} \qquad (20)$$

Intr-un curs anterior am stabilit deja relaţia fundamentală între probabilitatea de tranziţie pentru emisie spontană şi pentru absorbţie de forma:

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi h \nu^3_{ik}}{c^3} \cdot B_{ik}$$

Dacă stărilor nedegenerate de energii F'_{vibr} şi F''_{vibr} le corespund indicii i şi respectiv k, în cazul moleculelor complexe putem scrie relaţia:

$$\frac{A(F'_{vibr}, F''_{vibd})}{B(F''_{vibr}, F'_{vibr})} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \qquad (21)$$

Luînd în consideraţie şi relaţiile (7) şi (11), expresia (20) devine:

$$\frac{U^{(em)}_\nu}{a_\nu} = \frac{n' k' e^{-\frac{F'_{vibr}}{KT}}}{n'' k'' e^{\frac{F'_{vibr}}{KT}}} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \qquad (22)$$

Intrucît procesul de absorbţie a unei cuante de energie $h\nu$ satisface egalitatea

$$F''_{vibr} + h\nu = h\nu_{el} + F'_{vibr} \qquad (23)$$

iar

$h\nu = h\nu_{el} + (F'_{vibr} - F''_{vibr})$, raportul

$$\frac{e^{-\frac{F'_{vibr}}{KT}}}{e^{-\frac{F''_{vibr}}{KT}}}$$ devine egal cu:

$$\frac{e^{-\frac{F'_{vibr}}{KT}}}{e^{-\frac{F''_{vibr}}{KT}}} = e^{-\frac{(F'_{vibr}-F''_{vibr})}{KT}} = e^{\frac{h(\nu_{el}-\nu)}{KT}} \qquad (24)$$

Folosind legile absorbţiei se poate demonstra (v. Eliaşevici, p.159) că produsul dintre viteza luminii şi coeficientul de absorbţie este egal tocmai cu puterea de absorbţie de volum:

$$a_\nu = \varkappa_\nu c \qquad (25)$$

Folosind relaţiile (24) şi (25), expresia (22) devine:

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{\varkappa_\nu} = \frac{n' k'}{n'' k''} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} e^{\frac{h(\nu_{el}-\nu)}{KT}} \qquad (26)$$

Notînd $\frac{n' k'}{n'' k''} \cdot \frac{8\pi h}{c^2} = c$ obţinem:

$$\frac{U_\nu^{em}}{\varkappa_\nu} = c \cdot \nu^3 \cdot e^{\frac{h(\nu_{el}-\nu)}{KT}}$$

adică am obţinut relaţia (15) care trebuia demonstrată.

Relaţia universală (16) se foloseşte mai des sub forma logaritmică, dată de expresia:

$$F(\nu) = \ln \frac{U_\nu^{em}/\nu^4}{\varkappa_\nu / \nu} = \text{const} - \frac{h\nu}{KT} \qquad (27)$$

Dacă benzile de absorbţie şi emisie le reprezentăm în coordona-

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

tele din fig.IV-8, atunci construind graficul funcţiei (27) putem să determinăm temperatura moleculelor în stare excitată. Numeroasele verificări experimentale ale relaţiei (16) au arătat că în medii condensate în multe cazuri se îndeplineşte condiţia:

$$T^{*}_{\text{calculată}} = T_{\text{mediului}} \qquad (28)$$

Precizăm că T^{*} calculată o aflăm din panta dreptelor $F(\nu)$. Condiţia (28) este îndeplinită în cazul moleculelor care posedă acelaşi moment de dipol în stările energetice fundamentală şi excitată, cît şi pentru compuşi cu momente de dipol diferite în cele două stări electronice, dar solvite în solvenţi nepolari.

Condiţia (28) nu se îndeplineşte în cazul cînd spectrele se obţin la temperaturi joase sau în soluţii vîscoase.

Luarea în consideraţie a influenţei interacţiunilor intermoleculare ce se manifestă în soluţii lichide permite ca relaţia (27) să fie adevărată şi în cazul moleculelor solvite în solvenţi polari.

Relaţia universală (16) cu luarea în considerare a influenţei solventului o scriem sub forma:

$$\frac{U^{em}_{\nu-\Delta\nu_{el}}}{\gamma_{\nu}} = d(T)\,\frac{(\nu-\Delta\nu_{el})^{4}}{\nu}\cdot e^{-\frac{h\nu}{KT}} \qquad (29)$$

unde $\Delta\nu_{el} = \nu^{abs}_{el} - \nu^{emisie}_{el}$. La deducerea relaţiei (29) s-a presupus că conturul benzii de luminescenţă nu depinde de $\Delta\nu_{el}$. Această condiţie este îndeplinită deobicei pentru molecule complexe aflate la temperatura mediului ambiant.

C A P I T O L U L V.

LASERI. NOȚIUNI GENERALE

Unele principii care stau la baza funcționării laserilor

Pentru funcționarea tuturor laserilor trebuie să fie îndeplinite trei condiții de bază. In primul rînd este necesar un mediu activ, adică sisteme de atomi, molecule sau ioni care emit radiații în domeniul optic al undelor electromagnetice. Astfel de sisteme (atomi, molecule, ioni) se pot găsi fie în stare gazoasă fie în stare lichidă sau solidă. A doua condiție importantă care trebuie îndeplinită este să se realizeze așa numita inversie de populație. Realizarea de la sine a unei astfel de inversiuni de populație în natură este destul de rară. Procesele care determină astfel de inversie de populație sînt cele de excitare, iar întregul mecanism care se desfășoară pentru a realiza inversiunea de populație este conoscut sub denumirea de pompaj optic. A treia condiție care trebuie îndeplinită pentru a obține radiații laser (ca laserul să genereze) este ca în sistemul laser să se realizeze legătură inversă optică într-o formă sau alta. Dacă legătura inversă lipsește atunci instalația laser lucrează ca un amplificator de radiații luminoase într-un diapazon cu frecvențe foarte îngust. Dar în această situație nu putem obține niciodată un fascicul de lumină monocromatic bine colimat, lucru care-i absolut necesar în cazul laserilor.

§.18. Fenomenul de absorbție și coeficientul de amplificare a unui semnal slab.

Să considerăm un fascicul de lumină de raze paralele, care se

propagă în direcţia axei z şi trece printr-un gaz atomic (fig. V-1.). Admitem, de asemenea, că tranziţia radiativă se realizează doar între două nivele energetice electronice E_i şi E_k ($E_k > E_i$), iar radiaţia incidentă este monocromatică de frecvenţă.

$$\nu_{ik} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

egală cu frecvenţa radiaţiei datorată tranziţiei radiative considerate.

Lucrînd cu radiaţii electromagnetice strict monocromatice putem spune că radiaţia incidentă este caracterizată de fluxul total ϕ . Fluxul fasciculului ce străbate mediul absorbant considerat în fig.V-1 este o funcţie de coordonată z, adică de

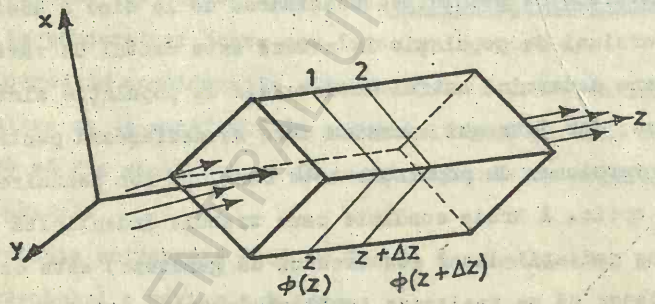


Fig.V-1. Propagarea unui fascicul de raze paralele printr-un mediu absorbant (gaz).

distanţa parcursă în substanţă.

Modificarea mărimii fluxului fasciculului $\phi(z)$ la parcurgerea prin mediu a unei distanţe cuprinsă între planele 1 şi 2 fig.V-1. o putem scrie ca fiind egală cu:

$$\Delta\phi(z) = \phi(z + \Delta z) - \phi(z) \qquad (1)$$

Dacă gazul este omogen, atunci mărimea $\Delta\phi(z)$ va fi proporţiona-

lă chiar cu Δz, adică cu distanţa parcursă în mediul absorbant şi bineînţeles cu $\phi(z)$,

$$\Delta\phi(z) \sim \phi(z) \cdot \Delta z$$

Constanta de proporţionalitate va fi coeficientul de absorbţie $\varkappa$. Deci avem:

$$\Delta\phi(z) = -\varkappa\phi(z) \cdot \Delta z \qquad (2)$$

Semnul minus (-) indică faptul că mărimea fluxului fasciculului incident datorită absorbţiei scade. In ceeace priveşte coeficientul de absrobţie $\varkappa$, acesta este o mărime pozitivă.

Pentru variaţii mici, ecuaţia (2) o putem scrie sub forma unei ecuaţii diferenţiale, astfel:

$$\frac{d\phi(z)}{dz} = -\varkappa\phi(z) \qquad (3)$$

şi rezolvînd această ecuaţie găsim:

$$\phi(z) = \phi(o) \cdot e^{-\varkappa z} \qquad (4)$$

unde $\phi(o)$ este mărimea fluxului fasciculului incident la intrarea în cuva cu gaz (fig.V-1). Se observă că relaţia (4) este indentică cu legea lui Lambert-Beer. Din ecuaţia (1) rezultă că datorită absorbţiei, deobicei $\Delta\phi(z)$ este negativ, adică mărimea fluxului fasciculului descreşte pe măsură ce se propagă mai adînc în mediul considerat.

Totuşi în unele condiţii bine determinate $\Delta\phi(z)$ poate fi şi pozitiv. In cazul nostru frecvenţa radiaţiei fasciculului incident coincide cu frecvenţa radiaţiei obţinute în urma unei tranziţii radiative pe care o pot emite atomii gazului considerat şi în aceste condiţii mărimea fluxului fasciculului luminos se poate amplifica pe măsură ce se propagă mai adînc în mediul

considerat, dacă are loc simultan şi un proces de emisie forţată.

Această amplificare poate fi privită ca un proces de absorbţie negativă. Facem menţiunea că pînă la descoperirea laserului o asmenea amplificare nu a fost observată niciodată. Acest fenomen poate avea loc dacă toţi atomii dintr-un volum carecare de gaz se găsesc în starea energetică superioară E_k. In acest caz atomii nu pot absorbi cuante de lumină, dar în schimb poate să aibă loc fenomenul de emisie forţată provocat de unda electromagnetică de frecvenţă ν_{ik}. In plus radiaţia emisă se va afla în fază cu unda incidentă pe mediu şi va avea aceeaşi frecvenţă. In consecinţă se produce amplificarea undei primare.

Facem şi sublinierea că pentru realizarea amplificării nu-i necesar să se găsească toţi atomii în starea excitată. Condiţia ce se cere îndeplinită este ca numărul atomilor din starea excitată să fie mai mare decît în starea inferioară.

Folosindu-ne de relaţiile lui Einstein trebuie să demonstrăm că absorbţia, respectiv coeficientul de absrobţie $\varkappa$, este proporţională cu diferenţa populaţiilor celor două niveluri şi prin urmare acest coeficient va deveni negativ, dacă diferenţa populaţiilor devine pozitivă. Mai departe, considerînd că absorbţia negativă este însăşi amplificarea, atunci condiţia necesară pentru realizarea acestui lucru este existenţa unui număr de atomi în starea excitată mai mare decît în starea inferioară pentru tranziţia luată în discuţie.

Folosind probabilităţile de tranziţie (coeficienţii lui Einstein) putem exprima de exemplu numărul fotonilor emişi spontan într-o secundă ca fiind egal cu produsul dintre numărul total

de sisteme atomice aflate în starea energetică superioară (N_k) şi probabilitatea de tranziţie pentru emisie spontană (A_{ki}), adică:

$$n_{ki} = N_k \cdot A_{ki} \qquad (5)$$

Pentru producerea fenomenului de absorbţie şi a emisiei forţate trebuie să avem neapărat un cîmp electromagnetic extern.

Einstein a postulat că numărul atomilor care trec în fiecare secundă din starea energetică inferioară în starea superioară datorită absorbţiei de radiaţie, este proporţional cu numărul atomilor din starea de bază N_i şi cu densitatea spectrală a radiaţiei $\rho(\nu)$ pentru frecvenţa de tranziţie ν_{ki}, adică numărul atomilor care absorb într-o secundă va fi egal cu

$$n_i = N_i \rho_\nu B_{ik} \qquad (6)$$

unde B_{ik} - coeficientul lui Einstein pentru absorbţie.

Notînd probabilitatea de tranziţie, pentru emisia forţată prin B_{ki}, numărul atomilor care emit forţat într-o secundă va fi egal cu

$$n_k = N_k \cdot \rho_\nu \cdot B_{ki} \qquad (7)$$

Ţinînd cont şi de legătura dintre densitatea spectrală a energiei radiaţiei ρ_ν şi mărimea fluxului spectral al fasciculului,

$$\rho_\nu = \frac{\Phi_\nu}{c} \qquad (8)$$

obţinem pentru numărul de sisteme atomice care absorb, relaţia:

$$n_i = N_i \frac{\Phi_\nu}{c} B_{ik} \qquad (9)$$

Numărul de sisteme atomice care emit forţat va fi dat de expresia

$$n_K = N_k \frac{\Phi_\nu}{c} B_{ki} \qquad (10)$$

Se poate, de asemenea, arată ca în condiţiile în care se realizează echilibru termodinamic are loc egalitatea

$$B_{ik} = B_{ki} \qquad (11)$$

Ţinînd cont de cele arătate, numărul cuantelor de energie pierdute de fasciculul de raze paralele într-o secundă, atunci cînd acesta se propagă printr-un element de volum al gazului de grosime Δz va fi egal cu:

$$-\frac{d n_{ik}}{dt} = N_i \frac{\phi(z)}{c} B_{ik} - N_k \frac{\phi(z)}{c} B_{ki} \qquad (12)$$

Luînd în considerare şi egalitatea (11) obţinem:

$$-\frac{d n_{ik}}{dt} = B_{ik} (N_i - N_k) \frac{\phi(z)}{c} \qquad (13)$$

Reamintim că N_i şi N_k reprezintă numărul de particule existente pe nivelele inferior şi respectiv superior. In expresia (13) nu s-a ţinut cont de pierderile de radiaţie prin difuzie. Nu s-a luat în consideraţie nici radiaţia cę se obţine prin emisie spontană. Nu luăm în discuţie, deocamdată, nici dependenţa de frecvenţă.

Viteza de micşorare a numărului de fotoni din fasciculul paralel între planele z şi $z + \Delta z$ poate fi exprimată cu ajutorul mărimii fluxului fasciculului în planele respective, adică

$$-\frac{d n_{ik}}{dt} = \left[\phi(z) - \phi(z + \Delta z)\right] \frac{A}{h \nu_{ik}} \qquad (14)$$

în care: $\phi(z)$ - mărimea fluxului fasciculului în planul z, $\phi(z + \Delta z)$ - mărimea fluxului fasciculului în planul $(z + \Delta z)$; A - suprafaţa secţiunii transversale a fasciculului (se admite că fasciculul este omogen).

Din relaţiile (13) şi (14) găsim:

$$\left[\varphi(z) - \varphi(z + \Delta z)\right]\frac{A}{h\nu_{ik}} = B_{ik}(N_i - N_k)\frac{\varphi(z)}{c} \qquad (15)$$

Admiţînd că avem de-a face cu variaţii mici ale lui Δz, obţinem

$$-\frac{d\varphi(z)}{dz}\Delta z \cdot \frac{A}{h\nu_{ik}} = B_{ik}(N_i - N_k)\frac{\varphi(z)}{c} \qquad (16)$$

Luînd în consideraţie şi ecuaţia (3) avem:

$$\varkappa = B_{ik}\frac{N_i - N_k}{A\,\Delta z} \cdot \frac{h\nu_{ik}}{c} = B_{ik}(\mathcal{N}_i - \mathcal{N}_k)\frac{h\nu_{ik}}{c} \qquad (17)$$

unde

$$\mathcal{N}_i = \frac{N_i}{A\,\Delta z} \quad \text{şi} \quad \mathcal{N}_k = \frac{N_k}{A\,\Delta z}$$ reprezintă numărul

de sisteme atomice raportate la unitatea de volum sau densităţile de populaţie ale nivelelor energetice considerate

Facem remarca că deobicei $\mathcal{N}_i \gg \mathcal{N}_k$. In aceste condiţii coeficientul de absorbţie $\varkappa$ este pozitiv şi mediul considerat absoarbe radiaţia. Dacă sînt create condiţii pentru ca $\mathcal{N}_k > \mathcal{N}_i$, atunci coeficientul $\varkappa$ este negativ şi în ecuaţia (4) mărimea $-\varkappa z$ devine pozitivă la exponenţială. In aceste condiţii mărimea fluxului fasciculului creşte odată cu creşterea distanţei pe care se propagă în mediu, în conformitate cu expresia:

$$\varphi(z) = \varphi(o) \cdot e^{\beta z} \qquad (18)$$

unde β este numit coeficient de amplificare a unui semnal slab şi este definit ca fiind egal cu:

$$\beta = -\varkappa \quad , \varkappa < 0 \text{ sau}$$

$$\beta = B_{ik}(\mathcal{N}_k - \mathcal{N}_i)\frac{h\nu_{ik}}{c} \qquad (19)$$

Avem deci de-a face cu o amplificare a măririi fluxului fasciculului luminos.

Acest fenomen de amplificare a intensităţii radiaţiei datorită emisiei forţate constituie procesul de bază care permite realizarea unui laser.

Procesul care determină realizarea condiţiei $N_k > N_i$ poartă denumirea de pompaj optic, iar starea fizică realizată se numeşte inversie de populaţie.

§.19. Realizarea inversiei de populaţie

Să considerăm un gaz care se găseşte în condiţii de echilibru termodinamic la temperatura camerei. In această situaţie distribuţia sistemelor atomice (a particulelor) pe diferite stări energetice este dată de distribuţia Boltzman care poate fi scrisă sub forma:

$$N_i = N_o \, e^{-\frac{E_i}{KT}} \qquad (20)$$

unde Ni - numărul de particule în starea energetică superioară (excitată); N_o - numărul de particule (atomi) în starea de bază; E_i - energia stării excitate, măsurată de la nivelul de energie al stării de bază; K - constanta lui Boltzman egală cu $1.38.10^{-23}$ J/K.

Dacă considerăm gazul ales ca fiind un gaz atomic, atunci distribuţia atomilor de diferite stări energetice dată de legea lui Boltzman o putem reprezenta intuitiv ca în fig.V-2.

Curba punctată din fig.V-2. reprezintă populaţia nivelurilor în cazul existenţei unei distri-

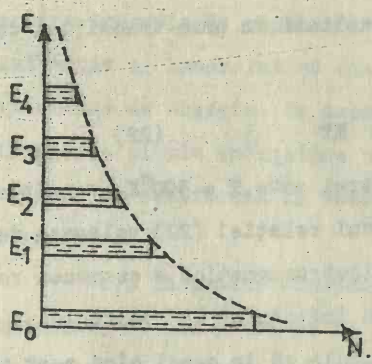


Fig.V-2.Distribuţia Boltzman a particulelor pe diferite stări energetice discrete.

buţii continui a nivelurilor de energie.

Folosind relaţia (20) putem de asemenea să scriem raportul populaţiilor de două stări energetice arbitrare ca fiind egal cu:

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{e^{-\frac{(E_k - E_i)}{KT}}}{e^{-\frac{\Delta E_{ik}}{KT}}} = e \qquad (21)$$

Prin urmare dacă se cunoaşte numărul total de atomi şi numărul de stări energetice, pentru o temperatură dată putem să stabilim numărul de atomi în fiecare stare energetică E_i dacă în prealabil este stabilit echilibrul termodinamic.

Discuţia ecuaţiei (21) comportă două cazuri deosebite:

a) $\Delta E \ll KT$ şi b) $\Delta E \gg KT$. In cazul temperaturilor înalte (a) $e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \approx 1$ şi rezultă că populaţia nivelului E_i aproape este egală cu cea a nivelului E_k. Dacă E_i este nivelul energetic de bază, atunci conform relaţiei (21) stările atomice cu energii mult mai mici decît KT vor fi populate aproximativ la fel ca şi starea de bază.

In cazul temperaturilor joase, $KT \ll (E_k - E_i)$, raportul N_k / N_i dat de relaţia (21) este foarte mic, de unde rezultă că pe nivelul energetic superior E_k nu se va găsi practic nici un atom.

Putem lua în discuţie şi cazul intermediar cînd $\Delta E = KT$,

adică frecvenţa radiaţiei rezultată în urma tranziţiei considerate satisface ecuaţia:

$$h \nu_{ik} = KT \qquad (22)$$

Dacă temperatura camerei este $T = 300^{o}K$, rezultă pentru frecvenţa calculată cu ajutorul relaţiei (22) valoarea de 6.10^{12} Hz. In gama undelor electromagnetice o asemenea radiaţie se află în domeniul infraroşu îndepărtat al spectrului ($\lambda = 50\,\mu m$). Putem, deci, uşor calcula că în cazul cînd s-ar produce tranziţii radiative de frecvenţe care să se afle în domeniul vizibil şi infraroşu apropiat, atunci $KT \ll \Delta E$ şi în consecinţă nivelele energetice superioare nu vor fi deloc populate (adică toţi atomii se vor găsi în starea energetică fundamentală).

Datele experimentale confirmă observaţiile prezentate mai sus, adică absorbţia gazelor la temperatura camerei se produce de pe nivelul energetic fundamental pe nivele energetice superioare. Eventuale linii de absorbţie care să apară datorită unor tranziţii între nivelele energetice superioare nu s-au observat. Dacă mărim temperatura gazului pînă la cîteva mii de grade, se va modifica distribuţia de echilibru a atomilor pe diferitele stări energetice, încît nivelele de energie superioară vor fi mai populate decît anterior. In spectrele de absorbţie apar noi linii care se datoresc unor tranziţii între nivelele de energie superioară.

Subliniem faptul că în condiţiile existenţei unui echilibru termodinamic niciodată populaţia nivelului superior nu va depăşi pe cea a nivelului inferior. Dacă temperatura creşte $N_k \to N_i$ dar nu poate să-l depăşească. In aceste condiţii pentru a

realiza inversia de populaţie este necesar ca atomii din mediul activ al laserului să fie excitaţi cu ajutorul unei surse exterioare de energie. In acest fel distribuţia atomilor pe diferitele nivele energetice va fi complet diferită faţă de aceea ce se realizează în condiţiile existenţei echilibrului termodinamic.

Dacă în mediul considerat se realizează inversia de populaţie, atunci poate să se producă amplificarea radiaţiei luminoase prin intermediul emisiei forţate (stimulate).

Să analizăm în cele ce urmează unele chestiuni de principiu privind modul de realizare a inversiilor de populaţie atunci cînd mediilor active le asociem scheme energetice cu două, trei sau patru niveluri.

Un exemplu clasic de mediu activ cu două nivele energetice îl constituie amoniacul gazos cu care s-a obţinut primul maser la Universitatea - Columbia din S.U.A. de către Gordon, Zeiger şi Townes în anul 1954, MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation). In cazul laserilor schema cu două nivele energetice pentru realizarea pompajului optic nu se foloseşte. Metoda de pompaj în cazul maserului cu amoniac constă în aceea că realizarea inversiei de populaţie se realizează printr-un procedeu fizic. Cunoaştem că moleculele de amoniac pot să se găsească în două stări energetice. Din această cauză ele se vor comporta diferit într-un cîmp electric creat de un sistem electrostatic cvadrupolar şi prin urmare vor putea fi separate.

Alte metode de realizare a inversiei de populaţie în cazul mediilor active cu două stări energetice nu pot fi apli-

cate deoarece conform relaţiilor lui Einstein un gaz atomic poate să absoarbă numai atunci cînd marea majoritate a atomilor se găsesc în starea energetică inferioară.

Cu cît populaţia nivelului energetic superior se apropie de cea a nivelului inferior cu atît mai dificil este de realizat pompajul. In condiţiile în care populaţiile nivelurilor considerate devin egale, absorbţia de radiaţie nu se mai produce. In acest fel reiese clar că nu putem să realizăm inversie de populaţie la un mediu activ cu două niveluri energetice printr-o metodă de pompaj optic.

In cazul laserilor cu mediu activ solid explicarea realizării inversiei de populaţie se poate face cu ajutorul schemelor energetice cu trei şi patru niveluri.

In 1956 Blombergen de la Universitatea - Haward - S.U.A. a propus schema cu trei niveluri energetice pentru explicarea realizării popajului optic cînd folosim ca mediu activ rubinul (fig.V-3). In condiţii normale populaţiile particulelor pe diferite stări atomice respectă legea lui Boltzman (fig.V-3 a) şi absorbţia de radiaţie se realizează prin trecerea sistemelor atomice de pe nivelul inferior E_0 pe nivelul superior imediat următor E_1. Dacă însă asupra mediului trimitem o radiaţie intensă, de exemplu, de la nişte lămpi cu xenon care funcţionează în impulsuri, atunci datorită procesului de absorbţie un număr mare de atomi pot trece pe nivelul energetic cel mai înalt (E_2), de unde spontan trec pe nivelul E_1 (fig.V-3 b). In condiţiile în care intensitatea radiaţiei ce realizează pompajul optic este suficient de puternică există condiţii ca populaţia nivelului E_1 să o depăşească pe cea a nivelului de bază E_0 şi în acest fel să se

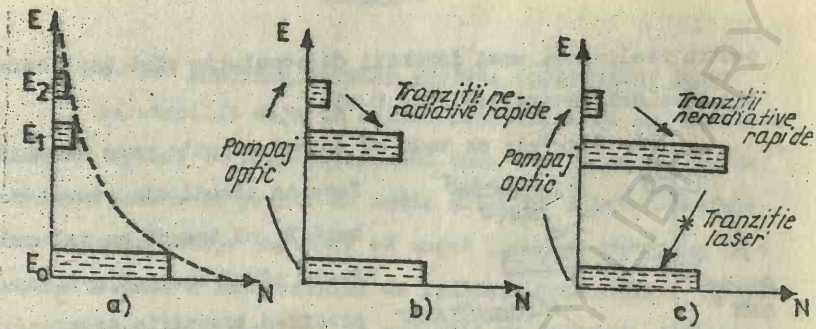


Fig.V-3. Realizarea inversiei de populație cu ajutorul pompajului optic în cazul sistemului cu trei niveluri. a) Distribuția Boltzman în cazul absenței pompajului optic; b) O distribuție de neechilibru în cazul creșterii puterii pompajului optic; c) Realizarea inversiei de populație în cazul folosirii unui pompaj optic de putere mare.

realizeze inversia de populație dorită (fig.V-3 c). Pentru realizarea în condiții mai ușoare a acestei inversii de populație se impune ca tranziția spontană $E_2 \rightarrow E_1$ să fie foarte rapidă, adică timpul de viață a particulelor de nivelul E_2 să fie foarte scurt, iar nivelul energetic E_1 să fie un nivel metastabil. Dacă sînt îndeplinite aceste două condiții atunci atomii din starea de bază trec foarte rapid pe nivelul E_1, iar diferența $N_0 - N_2$ se păstrează tot timpul la o valoare mare ceea ce asigură un randament bun fenomenului de absorbție a radiației, deci a efectuării pompajului optic.

Facem sublinirea că în cazul folosirii mediilor active în care inversia de populație se realizează prin intermediul doar a trei niveluri energetice sînt necesare puteri foarte mari de pompaj întrucît starea finală a tranziției laser este chiar starea de bază.

In continuare să vedem cum stau lucrurile în cazul cînd

pentru realizarea unei inversii de populaţie sînt implicate patru niveluri energetice (fig.V-4).

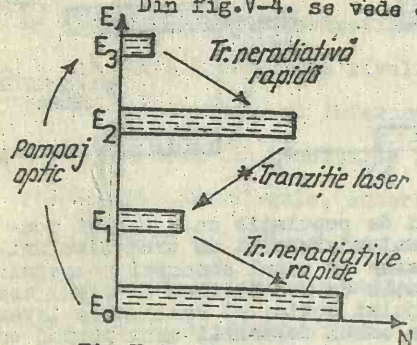


Fig.V-4. Realizarea inversiei de populaţie la un sistem cu patru niveluri.

Din fig.V-4. se vede că pompajul optic prin excitare face ca atomii din starea de bază E_0 să treacă pe cel mai înalt nivel energetic E_3 de unde printr-o tranziţie spontană ajung în starea metastabilă E_2.

Populaţia nivelului metastabil E_2 creşte foarte rapid odată pus în funcţiune pompajul optic. Pentru realizarea tranziţiei laser $E_2 \longrightarrow E_1$ este necesar ca timpul de viaţă a particulelor excitate pe nivelele E_3 şi E_1 să fie foarte scurt, iar pe nivelul E_2 mare. In acest fel inversia de populaţie a nivelelor E_1 şi E_2 poate fi realizată pentru puteri de pompaj de valori medii, în orice caz valori mult mai mici decît în cazul sistemelor cu trei niveluri energetice.

Subliniem încă faptul că populaţia nivelului de bază E_0 poate să fie destul de mare fiindcă această stare nu constituie nivelul inferior pentru tranziţia laser.

Procedeele de realizare a pompajului optic sînt foarte diferite şi destul de complicate. Unele au la bază descărcările electrice, altele unele oxidări şi modificări ciclice ale presiunii şi temperaturii, etc. Deseori la realizarea pompajului nu participă doar trei sau patru niveluri, ci un număr mult mai mare între care se produc interacţiuni destul de complicate.

§. 20. Legătura inversă optică: rezonatorul laser

Am stabilit deja că există posibilitatea amplificării radiației optice la propagarea unei unde electromagnetice de frecvență potrivită printr-un mediu activ cu ajutorul emisie forțate (stimulate). Am văzut că acest lucru se întîmpla la o singură trecere a fasciculului de radiații prin mediul considerat. Asemenea amplificatori de radiații se folosesc deobicei pentru creșterea intensității fasciculelor generate de laserii cu neodim sau rubin. Procedeul descris mai sus de amplificare a intensității radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență are importanță practică doar pentru cîteva materiale ce se cunosc în momentul de față. Această limitare este impusă de faptul că mărimea coeficientului de amplificare la majoritatea mediilor active [sisteme atomice, ioni, molecule, ce participă la procesul de emisie forțată (stimulată)] este foarte mic, doar cîteva zecimi de procent la o propagare a radiației optice pe o distanță de un centimetru. De aceea această amplificare este cam mică pentru crearea unui amplificator cu o singură parcurgere a mediului de către fasciculul incident care să aibă o lungime acceptabilă, rezonabilă. Această limitare, în sistemele laser, se înlătură folosind oglinzi ce obligă fasciculul să străbată de nenumărate ori mediul activ. De exemplu, dacă folosim o oglindă cu un coeficient de reflexie R = 100 % și o alta cu un coeficient de 98 %, așezate la o distanță oarecare una față de alta ce determină lungimea rezonatorului, fasciculul străbate o distanță prin mediul activ care poate fi de 50 ori mai mare decît distanța dintre oglinzi. Prin urmare chiar dacă amplificarea este mică pentru o singură trecere, amplificarea finală poate atinge valori

considerabile.

Există şi sisteme laser care nu necesită folosirea unor oglinzi, dar mediile respective pot avea o amplificare suficientă pentru a crea la ieşire un fascicul de radiaţie parţial coerent cu o semilărgime a liniei mult mai îngustă decît semilărgimea liniei de emisie spontană.

Asemenea sisteme care folosesc medii cu inversie de populaţie, dar nu folosesc oglinzi, se numesc sisteme (medii) superemisive.

Să analizăm coeficientul de amplificare pentru o parcurgere de două ori a spaţiului rezonatorului de către fascicul, precum şi condiţiile de prag pentru obţinerea generării.

In condiţiile în care laserul foloseşte oglinzi cu coeficienţi de reflexie foarte mari îl putem considera ca fiind, nu un amplificator de radiaţie ci un sistem care generează radiaţii. Aceste oglinzi cu coeficienţi de reflexie mari asigură legătura dintre fasciculul incident şi cel reflectat de oglindă, adică legătura inversă, formînd un rezonator optic sau cum i se mai zice - cavitate rezonantă optică. Acest rezonator asigură existenţa oscilaţiilor electromagnetice la frecvenţă corespunzătoare tranziţiei laser.

Din cauza emisiilor spontane în momenul cînd începe amplificarea apar mici perturbaţii de aceeaşi frecvenţă cu cea de rezonanţă. Insă amplificarea acestui zgomot din cauza emisiei spontane va dura atîta timp cît nu se ajunge la un nivel staţionar de intensitate a oscilaţiilor. Din acest moment creşterea intensităţii oscilaţiilor în rezonator încetează şi toată energia suplimentară ce provine de la emisia stimulată este folosită

pentru menţinerea radiaţiei generată de laser.

Dar să nu uităm condiţia prealabilă ce trebuie îndeplinită pentru realizarea celor afirmate mai sus, adică realizarea inversiei de populaţie. Insă simpla existenţă a populaţiei nivelului superior mai mare decît a nivelului inferior nu-i suficientă. Trebuiesc acoperite toate pierderile de energie, inclusiv cea datorată prin radiaţia generată de laser în exterior.

Pentru a acoperi aceste pierderi este nevoie de o valoare minimă a coeficientului de amplificare, numit coeficient de amplificare de prag notat cu β_{prag}. La rîndul său, coeficientul de amplificare de prag impune existenţa unei inversii de populaţie minime, lucru ce rezultă imediat din relaţia:

$$\beta = B_{ik}(N_k - N_i)\frac{h\nu_{ik}}{c} \qquad (23)$$

Să găsim valoarea coeficientului de prag al amplificării pentru o parcurgere de două ori de către fascicul a lungimii rezonatorului.

Presupunem, de asemenea, că mediul activ umple complet spaţiul dintre oglinzi, iar pompajul optic se realizează în mod continuu şi uniform. La propagarea fasciculului de la oglinda M_1 la oglinda M_2 mărimea fluxului va creşte de la valoarea iniţială Φ_0 pînă la cea finală Φ, după legea:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{(\beta - \gamma_2)L} \qquad (24)$$

unde L este lungimea rezonatorului (adică distanţa dintre oglinzi) β - coeficientul de amplificare a semnalului slab; γ_2 - distribuţia de pierderi de energie de radiaţie pe unitate de lungime din cauza fenomenului de difuzie a luminii şi din cauza absorbţi-

ei posibile de către componentele neactive ale mediului din interiorul cavităţii rezonante.

Mărimea relativă a fluxului fasciculului, dată de raportul dintre mărimea fluxului incident şi cel reflectat pe oglinda M_2 este egală cu

$$\Phi_{\text{relativă}} = R_2 \cdot e^{(\beta - \gamma_2)L} \qquad (25)$$

unde R_2 - este coeficientul de reflexie al oglinzii M_2. Creşterea relativă a mărimii fluxului fasciculului după ce se reflectă şi pe oglinda M_1 va fi dată de expresia:

$$G = R_1 R_2 \cdot e^{2(\beta - \gamma_2)L} \qquad (26)$$

unde G - este coeficientul total al amplificării fasciculului în laser pentru un ciclu (două reflexii), mărime care determină stabilirea oscilaţiilor în laser. Remarcăm că acest coeficient depinde exponenţial de coeficientul de amplificare a semnalului slab, β.

S-a stabilit că pentru $G > 1$ fluctuaţiile aleatorii (întîmplătoare) ale intensităţii radiaţiei la frecvenţa de rezonanţă a laserului cresc la fiecare ciclu de parcurgere a rezonatorului şi astfel în rezonator se măreşte numărul de oscilaţii. In cazul cînd $G < 1$ oscilaţiile în rezonator se sting (dispar). In această situaţie condiţiile de prag pentru apariţia efectului laser pot fi scrise sub forma:

$$G = R_1 R_2 e^{2(\beta - \gamma_2) L} = 1 \qquad (27)$$

In cazul laserilor care generează în mod continuu, coeficientul de amplificare al semnalului slab, în momentul cînd se pune în

funcţiune sistemul ce asigură pompajul optic capătă pe loc valori care depăşesc cu mult nivelul de prag, iar după aceea scade pînă la nivelul β_{prag}. Pentru a înţelege cele afirmate vom presupune că la un coeficient de amplificare mai mare decît unitatea (coeficient ce corespunde parcurgerii de către radiaţie a unui singur ciclu) densitatea de energie creşte, iar dacă coeficientul de amplificare este mai mic decît unitatea, atunci densitatea de energie se micşorează.

Ţinînd cont de presupunerea făcută, rezultă că în rezonator energia se va stabili la un nivel staţionar doar dacă G=1. In consecinţă şi puterea radiaţiei laser va căpăta, de asemenea, o valoare staţionară. Prin urmare coeficientul de amplificare a semnalului slab va căpăta o valoare de regim staţionar doar dacă devine egal cu mărimea coeficientului de amplificare de prag. O asemenea "îngheţare" a coeficientului de amplificare la valoarea coeficientului de amplificare de prag poartă denumirea de saturarea coeficientului de amplificare.

Coeficientul de amplificare a semnalului slab necesar pentru întreţinerea generării laserului în mod continuu depinde atît de unele componente ale mediului activ (ex. $\varkappa_\ell$), cît şi de unele mărimi care sînt determinate de constructor, cum ar fi: R_1, R_2 şi L.

Logaritmînd ambele părţi ale ecuaţiei (27) obţinem:

$$\beta_{prag} = \varkappa_\ell + \frac{1}{2L} \ln \frac{1}{R_1 R_2} = \varkappa_\ell + \varkappa_0 \qquad (28)$$

In această ecuaţie am notat: $\varkappa_\ell$ - pierderile în rezonator din cauza difuziei şi absorbţiei din mediul activ; $\varkappa_0$ - pierderile de energii datorate radiaţiei laser la ieşirea din rezonator.

Deci, dacă radiația generată de laser o considerăm tot ca o pierdere, atunci condiția ca un laser să genereze în mod continuu o putem formula în felul următor: amplificarea trebuie să fie egală cu suma tuturor pierderilor din laser.

Relația (23) ne arată că β depinde nu numai de diferența dintre populațiile nivelelor între care se produce tranziția laser, ci și de proprietățile specifice ale mediului activ, adică de probabilitatea de tranziție B_{ik}, iar limitele între care se poate modifica β sînt destul de largi.

In aceste condiții, dacă mediul activ are un coeficient de amplificare mare, putem destul de ușor să satisfacem condițiile ce se impun pentru ca laserul să genereze radiație coerentă. In acest caz nici ajustarea oglinzilor rezonatorului nu este așa de critică. Cu alte cuvinte pierderile de energie pot fi mari, deoarece mărimea coeficientului de prag al amplificării este mică. Altfel stau lucrurile în cazul cînd mediul activ are un coeficient de amplificare mic. In acest caz sînt necesare oglinzi cu un coeficient de reflexie foarte mare iar pierderile de orice fel să fie minime. Ca laserul să genereze se impune o centrare foarte bună a oglinzilor rezonatorului.

Nu trebuie, de asemenea, confundat coeficientul de amplificare mare al unor medii active cu randamentul unui laser. Randamentul unui laser este determinat de raportul dintre energia radiației laser la ieșire și energia ce se cheltuiește pentru pompaj.

De exemplu, laserul cu CO_2 posedă atît un randament mare (5 - 35 %) cît și un coeficient de amplificare a semnalului slab mare. In schimb laserul cu argon, deși posedă un coe-

ficient de amplificare β mare, randamentul laserului este foarte scăzut (de la 0,001 pînă la 0,1 %). Există şi laseri care au două neajunsuri: coeficient de amplificare mic şi randament de asemenea, mic.

Randamentul unui laser depinde de eficienţa transformării energiei de pompaj în realizarea inversiei de populaţie. In fig.V.6 sînt prezentate trei scheme de principiu de unde putem să înţelegem factorii de care depinde transformarea energiei de pompaj în realizarea inversiei de populaţie. Toţi laserii prezentaţi funcţionează după o schemă cu patru niveluri. In fig.V.6a

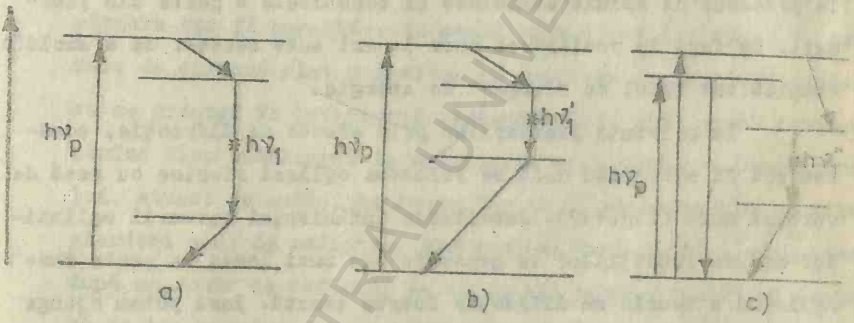


Fig.V-6

este arătat cel mai eficient laser din cei trei, deoarece toată energia de pompaj $h\nu_p$ se transformă în energie sub formă de radiaţie laser. In fig. V.6b, eficienţa este mai mică decît cea din fig.V.6a, fiindcă energia tranziţiei laser reprezintă doar o mică parte din energia după care se realizează pompajul. Eficienţa schemei din fig.V.6c este mai mică decît a schemei din fig.V.6b, deoarece o mare parte din energia de pompaj trece în radiaţii ce nu sînt generate de laser.

BCU MS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

§. 21. Formarea fasciculului în rezonator. Condiţia de stabilitate.

In reprezentările teoretice se admite că fasciculul ce se propagă între oglinzile rezonatorului încolo şi încoace este foarte bine colimat. Totuşi un fascicul absolut colimat nu se poate menţine în interiorul unui rezonator alcătuit din oglinzi de dimensiuni finite din cauza fenomenelor de difracţie. In acest fel o parte din radiaţia care umple rezonatorul difuzează pe la marginea oglinzilor. Această radiaţie difuzată nu mai participă la procesul de emisie stimulată şi constituie o parte din pierderi. De fapt în realizarea unor laseri este necesar de a exclude complet tot felul de scurgeri de energie.

In privinţa pierderilor prin efecte de difracţie, acestea pot fi micşorate dacă se folosesc oglinzi sferice cu rază de curbură mare (fig.V.7). Descrierea influienţei curburii oglinzilor asupra condiţiilor de generare ale unui laser se poate face aplicînd o teorie de difracţie foarte exactă. Insă putem ajunge la aceliaşi rezultate dacă aplicăm doar reprezentările opticei geometrice, adică putem stabili care sînt combinaţiile de oglinzi cele mai potrivite cu care să avem pierderile de energii cele mai mici.

In fig. V.7, r_1 şi r_2 reprezintă razele de curbură ale oglinzilor M_1 şi M_2, iar L distanţa dintre oglinzi.

Se face de asemenea o convenţie de semn în privinţa razelor de curbură.

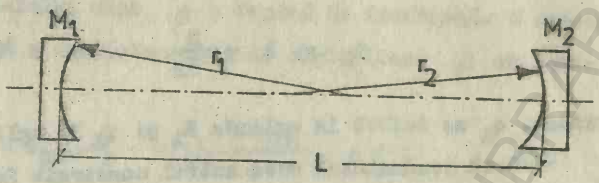


Fig.V.7. Rezonatorul optic format din două oglinzi sferice.

Dacă centrele de curbură se găsesc pe axa optică a rezonatorului şi în interiorul rezonatorului atunci razele de curbură le vom considera pozitive. In caz că centrele de curbură vor fi în afara rezonatorului atunci razele de curbură corespunzătoare vor fi negative. In cazul oglinzilor din fig.V.7, ambele raze de curbură sînt pozitive. Să analizăm un fascicul paraaxial ce se propagă în interiorul rezonatorului. Dacă acest fascicul rămîne timp îndelungat în apropierea axei optice a rezonatorului, atunci un astfel de rezonator va fi caracterizat de nişte pierderi mici de radiaţie. Din contra, dacă fasciculul paraaxial după un număr de reflexii pe oglinzile rezonatorului se depărtează de axa acestuia şi îl părăseşte, atunci un astfel de rezonator va prezenta pierderi mari.

Făcînd o astfel de analiză pentru L, r_1 şi r_2 arbitrare se poate stabili în ce condiţii pierderile sînt minime. S-a găsit că trebuie îndeplinită aşa numita condiţie de stabilitate care poate fi scrisă sub forma unei inegalităţi.

$$0 < q_1 \, q_2 < 1 \qquad (29)$$

în care q_1 şi q_2 poartă denumirea de parametrii q ai rezonatorului şi sînt definiţi de următoarele relaţii:

$$q_1 = 1 - \frac{L}{r_1}$$

$$g_2 = 1 - \frac{L}{r_2} \qquad (30)$$

Evident, g_1 se referă la oglinda M_1 şi g_2 la oglinda M_2.

Dacă rezonatorul este astfel construit încît este satisfăcută inegalitatea (29), atunci razele paraaxiale rămîn în apropierea axei optice chiar după un număr foarte mare de reflexii.

Un astfel de rezonator poartă denumirea de rezonator stabil. Din contra, dacă

$$g_1 \cdot g_2 < 0 \quad \text{sau} \quad g_1 \cdot g_2 > 1 \qquad (31)$$

atunci rezonatorul va fi nestabil şi după multe reflexii fasciculul care iniţial era paraaxial se va îndepărta de axă. Dacă $g_1 \cdot g_2 = 0$ sau 1, atunci laserul se găseşte la graniţa dintre starea stabilă şi nestabilă.

In încheierea acestui paragraf subliniem încă un lucru foarte important. Spectrul radiaţiei laser nu seamănă cu linia de emisie spontană a aceluiaşi mediu. Există două cauze care determină această diferenţă. Una se datoreşte influienţei rezonatorului şi a doua se datoreşte influienţei amplificării asupra spectrului radiaţiei. Din cele prezentate pînă acum putem să aducem argumente doar pentru înţelegerea influienţei amplificării asupra radiaţiei laser.

La trecerea luminii prin mediu activ în care este realizată inversia de populaţie, mărimea fluxului spectral a radiaţiei se modifică după legea

$$\Phi_\nu(\nu, z) = \Phi_\nu(\nu, 0) \cdot e^{\beta(\nu) \cdot z} \qquad (32)$$

Evident coeficienţii de absorbţie γ şi coeficientul de amplifi-

care a semnalului slab β , depind de frecvenţă. O expresie mai generală a coeficientului de amplificare β se poate scrie sub forma:

$$\beta = B_{ik}(\nu_k - \nu_i)\frac{h\nu_{ik}}{c} \cdot g(\nu) \qquad (33)$$

unde $g(\nu)$ - este o funcţie care determină forma liniei spectrale. Introducînd relaţia (33) în (32) găsim:

$$\phi_\nu(\nu, z) = \phi_\nu(\nu, o) \cdot e^{B_{ik}(\nu_k - \nu_i)\frac{h\nu_{ik}}{c} \cdot g(\nu) \cdot z} \qquad (34)$$

Se vede deci că mărimea fluxului spectral a radiaţiei $\phi_\nu(\nu, z)$ depinde exponenţial de forma liniei spectrale $g(\nu)$ şi datorită acestui lucru funcţia $\phi(\nu, z)$ care descrie intensitatea radiaţiei amplificate va scădea mult mai repede decît $\phi(\nu, o)$, în a cărei expresie nu intră la exponenţială nici o funcţie care să depindă de forma liniei spectrale.

Din această cauză lărgimea liniei laser va fi mult mai mică decît lărgimea liniei de emisie spontană. Acest efect este cunoscut sub denumirea de "micşorarea lărgimii spectrale" şi este unul din criteriile ce se folosesc pentru a şti dacă în mediul activ are loc sau nu fenomenul de generare de radiaţii laser.

§.22. Modurile longitudinale de oscilaţie ale radiaţiei laser.

Dacă se analizează radiaţia emisă de un laser cu ajutorul unui interferometru Fabry-Perot, atunci constatăm că radiaţia constă dintr-un număr de frecvenţe discrete (de fapt linii spectrale foarte înguste) şi nu numai dintr-o linie spectrală largă. Pentru a înţelege de ce se întîmplă aşa este necesar să analizăm

influenţa oglinzilor asupra radiaţiei din interiorul rezonatorului laser.

Rezonatorul optic al laserului are în general, foarte mici pierderi şi prin urmare îi putem asocia ca oricărui rezonator un factor de calitate foarte înalt. Am stabilit deja că în condiţiile în care pierderile sînt mai mici decît amplificarea mediului activ, atunci se ajunge la valoarea de prag şi începe să se producă generarea. Dar valori mari pentru factorul de calitate Q nu putem avea pentru toate frecvenţele în limitele lărgimii liniei radiaţiei laser. Numai pentru unele frecvenţe sînt satisfăcute condiţiile de rezonanţă, analoage de fapt condiţiilor de la interferenţa multiplă din interferometrul Fabry-Perot pentru a obţine maxime de intensitate. Este clar deci, că spectrul radiaţiei laser nu va semăna cu cel al unei linii de emisie spontană.

Condiţiile necesare pentru a obţine un factor de calitate înalt pentru laser le putem stabili dacă analizăm o undă luminoasă plană de o anumită frecvenţă, ce se propagă după o direcţie normală între două oglinzi paralele. O undă electromagnetică ce porneşte dintr-un punct oarecare al rezonatorului şi se reflectă de ambele oglinzi, parcurge un drum egal cu 2 L. Modificarea fazei la parcurgerea acestui drum va fi egală cu

$$\Delta\varphi = \frac{2\bar{n}}{\lambda} \cdot 2L = \frac{4\bar{n}L}{\lambda} \qquad (35)$$

Dacă faza undei reflectate diferă cu 180° de faza undei incidente evident cîmpul electric rezultant şi energia în rezonator vor fi egale cu zero. Radiaţia stimulată nu va apare nici dacă există realizată pentru început o inversie de populaţie suficientă pen-

tru generarea laserului. Rezultă deci, că vor fi amplificate doar radiaţiile de o anumită frecvenţă pentru care faza undei incidente coincide cu faza undei reflectate cu o precizie de un număr întreg de 2π, adică

$$\Delta\varphi = 2\pi k \qquad (36)$$

unde k este un număr întreg. In acest fel densitatea de energie ce se creează este suficientă pentru ca să determine efectul de emisie stimulată corespunzătoare frecvenţei pentru care sînt îndeplinite condiţiile prezentate. Deci, din cauza reflexiilor multiple, energia în rezonator creşte mereu.

Dacă oscilaţiile undelor electromagnetice din rezonator sînt în fază atunci rezonatorul posedă un factor de calitate înalt. Egalînd (35) şi (36) găsim:

$$L = k\frac{\lambda}{2} \qquad (37)$$

unde k este un număr întreg. Numai pentru radiaţiile a căror lungime de undă satisfac condiţia (37) sînt îndeplinite condiţiile de rezonanţă. "k" ia valori de obicei mari. De exemplu, dacă lungimea de undă a radiaţiei este $\lambda = 500$ nm şi distanţa dintre oglinzile rezonatorului L = 25 cm. rezultă pentru k valori de 10^6. Cum k poate fi oricare din numerele întregi, rezultă că există o mulţime de lungimi de undă în interiorul liniei dată de tranziţia laser pentru care cîmpul undei incidente coincide cu cel al undei reflectate.

Fiecare sistem de astfel de cîmpuri poartă denumirea de moduri de oscilaţie longitudinală sau axială a rezonatorului. Dacă exprimăm aceste moduri în funcţie de frecvenţă avem:

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\nu = k \cdot \frac{c}{2L} \qquad (38)$$

sau încă, frecvenţa fiecărui mod de oscilaţie poate fi scrisă astfel:

$$\nu_k = \frac{c}{2L} \cdot K \qquad (39)$$

Deci, repetăm, pentru aceste frecvenţe sînt îndeplinite condiţiile de rezonanţă.

Diferenţa dintre frecvenţele a două moduri de oscilaţie vecine este:

$$\Delta\nu = \nu_{k+1} - \nu_k = \frac{c}{2L} \qquad (40)$$

Se observă că diferenţa coincide cu domeniul de dispersie al unui interferometru Fabry - Perot care are distanţa dintre plăci egală cu 2 L.

Dacă L = 25 cm. rezultă pentru $\Delta\nu$ valoarea:

$$\Delta\nu = 6.10^8\ s^{-1} = 600\ \text{MHz} \qquad (41)$$

Se cunoaşte că majoritatea liniilor laser sînt mai largi de 600 M Hz şi prin urmare pe lărgimea liniei se găsesc foarte multe moduri de oscilaţie (..., k -2, k - 1, k, k + 1, k + 2, ...). Cele discutate pînă acum sînt prezentate schematic în fig.V.8.

Precizăm, de asemenea, că o funcţionare stabilă a laserului are loc numai la acele linii cuprinse în limitele semnalului tranziţiei laser pentru care sînt îndeplinite condiţiile de rezonanţă şi prin urmare radiaţia laser va conţine un şir discret de frecvenţe care au intervalul dintre ele egal cu $\frac{c}{2L}$. Aceste

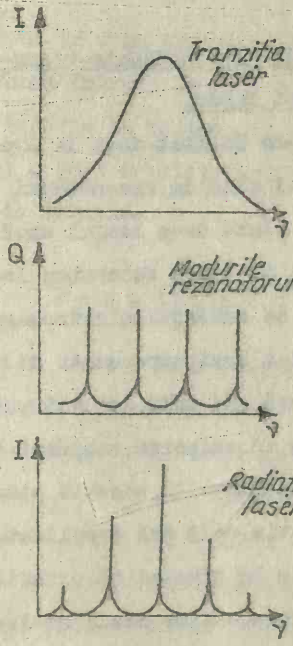


Fig.V.8. Spectrul radiației laser

frecvențe sînt frecvențele modurilor longitudinale de oscilație a fasciculului laser.

Dintre caracteristicile rezonatorului optic revenim în primul rînd la factorul de calitate al rezonatorului Q. Acest factor de calitate îl putem defini și în modul următor:

$$Q = 2\pi \cdot \frac{\text{Energie disponibilă (de rezervă)}}{\text{Energia ce se pierde într-o perioadă}}$$

Subliniem faptul că pentru un circuit oscilant ce conține o capacitate, un rezistor și o inductanță, factorul de calitate Q poate fi de ordinul a cîtorva sute. In schimb factorul de calitate al unui rezonator laser atinge valori de $Q \approx 10^5 - 10^6$. Rezonatorii cu factor de calitate mare au proprietatea că asigură o conservare foarte bună a energiei. In plus aceștia asigură un semnal cu o semilărgime mică. Un rezonator cu un factor de calitate mic va da un semnal cu o semilărgime mare. Relația dintre factorul de calitate și semilărgimea liniei se poate scrie într-o formă simplă sub forma:

$$Q = \frac{\text{Frecvența de rezonanță}}{\text{Semilărgimea liniei}} = \frac{\nu}{\Delta\nu} \qquad (42)$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

§.23. Modurile de oscilaţie longitudinale-transversale ale radiaţiei laser.

In paragraful anterior ne-am limitat doar la prezentarea condiţiilor de rezonanţă, atunci cînd în rezonatorul laser se propagă o undă electromagnetică plană de-a lungul axei optice a rezonatorului. In condiţii reale, în orice rezonator laser avem de-a face cu un întreg sistem de radiaţii electromagnetice, acesta fiind rezultatul superpoziţiei unui mare număr de unde care se propagă pe direcţii ce diferă mai mult sau mai puţin între ele. Aceste direcţii nu trebuie să coincidă neapărat cu axa optică a rezonatorului. Luînd în consideraţie această stare de lucruri, condiţiile de rezonanţă devin mult mai complicate. Totuşi şi de această dată se pleacă de la premiza că proprietăţile întregului sistem de unde electromagnetice rămîn aceleaşi şi după reflexiile pe oglinzile ce determină rezonatorul laser. Unui astfel de sistem de cîmpuri electromagnetice i se poate atribui o structură după trei dimensiuni. Intrucît structura acestui sistem de cîmpuri electromagnetice poate fi descrisă cu ajutorul a trei coordonate cîmpurile radiaţiilor electromagnetice se numesc moduri de oscilaţie longitudinale-transversale ale radiaţiei laser. In aceste condiţii nu mai putem caracteriza un mod de oscilaţie numai cu ajutorul unui singur parametru k, deoarece în afară de modul longitudinal de oscilaţie mai există şi moduri de vibraţie transversale. Folosind teoria difracţiei radiaţiilor electromagnetice se poate determina distribuţia intensităţilor de cîmp electric ale radiaţiilor ce se propagă în rezonator şi care satisfac condiţiile de rezonanţă. De aici pot fi găsite frecvenţele modurilor de oscilaţie. Trecînd direct la rezultatele ob-

ţinute în urma aplicării teoriei difracţiei undelor electromagnetice într-un astfel de rezonator, frecvenţa radiaţiei laser în funcţie de parametrii g_1 şi g_2 ai rezonatorului şi de parametrii m şi n asociaţi modurilor de vibraţie transversală este dată de relaţia:

$$\nu_{m\,n\,k} = \left\{ k + \left[\frac{(m + n + 1) \arccos \sqrt{g_1\, g_2}}{\pi} \right] \right\} \frac{c}{2\,L} \qquad (43)$$

unde k, m şi n sînt numere întregi. Se remarcă că produsul $g_1\, g_2$ este mai mare decît zero, dacă parametrii rezonatorului au amîndoi acelaşi semn. Dacă g_1 şi g_2 nu au acelaşi semn, evident, produsul g_1 şi g_2 este negativ. Dacă rezonatorul optic al laserului este alcătuit din oglinzi aproape identice, atunci expresia (43) se poate simplifica deoarece în acest caz $g_1 = g_2$. Dacă luăm încă $\frac{L}{R} \ll 1$, expresia (43) devine:

$$\nu_{m\,n\,k} \approx \left\{ k + \left[\frac{(m + n + 1)}{\pi} \right] \sqrt{\frac{2\,L}{R}} \right\} \cdot \frac{c}{2\,L} \qquad (44)$$

In expresiile (43) şi (44) indicii m şi n caracterizează modurile transversale de oscilaţie şi de aceea se numesc şi indicii modurilor transversale. Indicele K este asociat modurilor longitudinale de oscilaţie ale radiaţiei laser. In acest fel modurile radiaţiei laser sînt caracterizate de trei indici.

Deosebirea dintre diferitele moduri transversale de oscilaţie se face deosebit de greu doar cu ajutorul indicilor m şi n deoarece la aceleaşi valori ale indicilor m şi n corespund mai multe moduri de oscilaţie longitudinale. Modurile de vibraţie se notează cu literele $TEM_{m\,n\,k}$, unde TEM înseamnă o undă electromagnetică cu oscilaţii pe o direcţie perpendiculară pe direcţia

de vibraţie a cîmpului electromagnetic din modul longitudinal. Această undă electromagnetică este compusă din intensităţi de cîmp electric cu vectorii orientaţi perpendicular pe direcţia de propagare a undei. Pentru dimensiuni geometrice rezonabile ale unui laser indicele k ia valori foarte mari. Găsirea valorii exacte a lui k nu este un lucru uşor şi nici nu prezintă interes. Mărimile m şi n sînt mici şi pot fi determinate pentru radiaţia laser. Din cauza valorii mari a lui k de multe ori un mod de vibraţie se scrie simplu $TEM_{m\,n}$. Frecvent este important de ştiut cîte moduri longitudinale cu diferite valori a lui k conţine spectrul radiaţiei laser. Merită să subliniem şi faptul că numărul modurilor de oscilaţie longitudinale determină întreaga lărgime a spectrului radiaţiei laser.

Structura modală (de moduri) a radiaţiei laser, adică numărul şi caracterul modurilor în spectrul radiaţiei laser este importantă atunci cînd vrem să testăm posibilităţile folosirii radiaţiei laser. De exemplu, unele moduri transversale de oscilaţie au o mare împrăştiere şi deranjează în cazurile cînd vrem să focalizăm fasciculul într-un punct. Modurile de oscilaţie sînt importante şi necesare pentru lămurirea altor probleme deoarece tocmai totalitatea tipurilor de oscilaţii ale cîmpului electromagnetic, ce se repetă în rezonator, cu aceleaşi proprietăţi, determină gradul înalt de coerenţă temporală şi spaţială a radiaţiei laser.

§.24. Punerea în evidenţă a tipurilor de moduri de oscilaţie ale radiaţiei laser

Tipurile de moduri de oscilaţie pot fi puse în evidenţă cu ajutorul unei instalaţii în componenţa căreia intră un inter-

ferometru Fabry-Perot. Schema instalației este prezentată în fig.V.9.

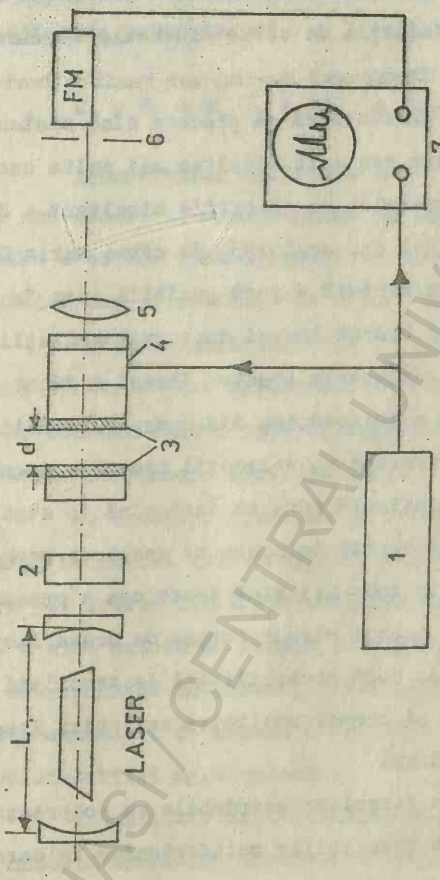


Fig.V.9. Schema instalației pentru punerea în evidență a modurilor longitudinale de oscilație a radiației laser

1- Sursă de tensiune; 2-Filtru cu bandă îngustă de trecere;
3- Interferometru Fabry-Perot; 4-Traductor piezoelectric
5- Lentilă de focalizare; 6-Diafragmă; 7-osciloscop

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VI.

Spectroscopia multifotonică

§.25. Consideraţii generale

In capitolele precedente am analizat procesele de absorbţie sau emisie de radiaţii de către sistemele atomice şi moleculare în condiţiile în care actul elementar este însoţit de absorbţia sau emisia unui singur foton. Există însă şi procese cînd sistemele atomice şi moleculare absorb sau emit simultan mai multe cuante(fotoni). Deşi teoria fenomenului de absorbţie simultană a doi fotoni a fost elaborată încă din anul 1931 de către Maria Göppert - Mayer, confirmarea experimentală a fost posibilă doar în ultima perioadă de timp cînd au apărut laseri care emit radiaţii coerente de mare intensitate. Existenţa acestor laseri a făcut posibilă trecerea fenomenelor multifotonice din domeniul studiilor pur teoretice în categoria acelora cu aplicaţii practice importante.

Dificultatea principală care se întîmpină în studierea proceselor multifotonice constă în aceea că asemenea procese se produc cu o probabilitate mult mai mică decît cea a proceselor de emisie sau absorbţie a unui singur foton. De aceea factorii determinanţi în obţinerea unor probabilităţi de tranziţii cît mai mari, sînt intensitatea şi monocromacitatea radiaţiei laser incidentă pe proba de studiat.

Pînă la apariţia laserilor acordabile cu coloranţi, cel mai des studiate au fost tranziţiile multifotonice în care starea finală a sistemelor atomice corespundea unei stări ce avea o energie egală cu energia de ionizare a gazului atomic respectiv. Mari posibilităţi de cercetare a proceselor multifotonice au apărut odată cu realizarea laserilor cu coloranţi organici, a căror

frecvenţă poate fi variată în limite foarte largi.

Sistemele cuantice pot efectua tranziţii dintr-o stare de energie E_1, într-o stare de energie E_2 prin absorbţia simultană a mai multor fotoni, dacă frecvenţele radiaţiilor electromagnetice care interacţionează cu sistemele cuantice considerate satisfac condiţia:

$$E_2 - E_1 = h(\nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_n) \qquad (1)$$

Intensitatea radiaţiei laser care se obţine de la laserii monomodali ce funcţionează în impulsuri, este suficientă pentru a obţine probabilităţi de tranziţie pentru absorbţia bifotonică sau trifotonică de valori destul de importante.

Metodele experimentale de studiu a fenomenelor produse datorită absorbţiei multifotonice sînt asemănătoare cu metodele ce le folosim pentru studiul absorbţiei sau emisiei unifotonice, deoarece fenomenele sînt similare.

De exemplu, spectrul de absorbţie se obţine măsurînd fluxul radiaţiei electromagnetice după trecerea prin mediul în care pot apărea tranziţii multifotonice, în funcţie de frecvenţă. O altă metodă de studiu a tranziţiilor multifotonice constă în determinarea intensităţii radiaţiei luminescente emise de către substanţă ca urmare a excitării sistemelor moleculare în urma absorbţiei multifotonice.

Tranziţiile multifotonice în domeniul optic prezintă o importanţă deosebită deoarece deschid posibilitatea studierii nivelelor atomice cu o precizie limitată doar de lărgirea naturală a acestora, deci se elimină lărgirea Doppler. Această metodă de spectroscopie fără efect Doppler a fost sugerată deVasi-

lenko, Cebotaev şi Sisaev în anul 1970.

§.26. Mecanismul excitării bifotonice

Procesele multifotonice care au loc la interacţiunea radiaţiei electromagnetice cu substanţa sînt descrise cu ajutorul teoriei perturbaţiei, lucrînd cu aproximaţia de ordinul doi sau cu ordine mai înalte. Probabilitatea de tranziţie (în unităţi de timp), pentru un proces bifotonic în cazul absorbţiei unui foton de energie $h\nu'$ al radiaţiei laser şi a unui alt foton de energie $h\nu$, poate fi calculată folosind teoria perturbaţiei în aproximaţie de ordinul doi. Expresia ce se obţine este următoarea:

$$B_2 \rho(\nu) = \frac{(1 + \delta_{p\,p'})^2}{h^4} \int\int \rho(\nu_{no} - \nu') \rho(\nu') |\vec{M}|^2 d\nu' \quad (2)$$

în care, B_2 - este probabilitatea de tranziţie (coeficientul lui Finstein) pentru fenomenul de absorbţie bifotonică, $\rho(\nu')$ - densitatea de energie radiantă în unitatea de volum şi pentru unitatea de interval spectral, a radiaţiei laser; $\rho(\nu)$ - densitatea de energia radiantă în unitatea de volum şi pentru unitatea de interval spectral, a radiaţiei de frecvenţă ν ; δ - simbolul lui Kronecker; $\vec{M}$ - vectorul momentului de dipol al tranziţiei bifotonice. Moleculele trec în stare excitată în urma interacţiunii cu radiaţia laser cu grad de polarizare "p".

Din cauza dificultăţilor legate de volumul mare de calcul necesar pentru aflarea componentelor momentului de dipol, pentru evaluarea probabilităţii de tranziţie se fac unele aproximaţii. Calculul probabilităţii pentru o tranziţie bifotonică indusă, W_{12}, în cazul cristalelor ce conţin şi impurităţi, s-a

făcut considerînd că tranziţia sistemului din starea energetică 1 în starea energetică 2 se produce cu emisia sau absorbţia simultană a doi fotoni. Folosind rezultatele lui Göppert-Mayer, Kleinman a calculat în 1962 probabilitatea W_{12} şi a obţinut următoarea expresie:

$$W_{12} = f_I^2 c^2 r_0^2 \frac{(2\pi)^3 P_1 P_2}{n_1 n_2 \omega_1 \omega_2 \Delta\omega} \qquad (3),$$

în care: $P_2 = \frac{c\, n_\alpha E_\alpha^2}{8\pi \hbar \omega_\alpha}$, reprezintă fluxul de fotoni ai undei electromagnetice $\alpha (\alpha = 1,2)$; E_α - amplitudinea undei; ω_1 şi ω_2 - frecvenţele undelor ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_{12}$); n_1 şi n_2 - indicii de refracţie ai mediului pentru frecvenţele ω_1 şi ω_2; $\Delta\omega$ - lărgimea spectrală a semnalului ce se obţine pentru o tranziţie $1 \longrightarrow 2$; $r_0 = \frac{e^2}{m c^2}$ - raza primei orbite a electronului din atomul de hidrogen în teoria lui Bohr; f_I - tăria oscilatorului.

Formula (3) a fost dedusă făcînd aproximaţia că există şi un nivel de energie intermediar, adică se presupune că în componenţa elementului de matrice al tranziţiei, o contribuţie importantă o are numai o singură stare intermediară a sistemului, K_0, iar această stare intermediară este legată de stările iniţiale şi finale prin tranziţii cărora le corespund aceeaşi tărie a oscilatorului f_I. S-a presupus de asemenea, că starea K_0 se găseşte destul de departe (în scara energiilor) de stările iniţială şi finală, adică $\omega_I \gg \omega_1, \omega_2$

O relaţie care redă mai bine valoarea probabilităţii de tranziţie a fost dedusă de Bunkin în 1966. Această expresie este de forma:

$$W_{12} = g_I^2 \left| f_I^{(12)} \right|^2 r_0^2 c^2 \frac{(2\pi)^3 F_1 F_2 \omega_1 \omega_2}{n_1 n_2 \Delta\omega (\omega_1 - \omega_1)^2 (\omega_I - \omega_2)^2} \quad (4)$$

în care g_I - reprezintă ponderea statistică a nivelului. Celelalte mărimi care intervin în formulă au aceeaşi semnificaţie ca şi în formula (3). La deducerea formulei autorul a admis că frecvenţa ce corespunde energiei nivelului intermediar nu trebuie să fie neapărat mai mare decît frecvenţele ω_1 şi ω_2. De fapt, la limită, dacă $\omega_I \to \infty$, formula (4) trece în formula (3)

Din relaţiile prezentate rezultă că probabilitatea de tranziţie însoţită de absorbţia sau emisia simultană a doi fotoni este destul de mică în condiţiile în care se lucrează cu fascicule de radiaţii obţinute de la surse clasice. Din această cauză nici nu au putut fi puse în evidenţă procesele de absorbţie sau emisie multifotonice, decît atunci cînd au apărut sursele de radiaţii laser. In domeniul optic, procesul de absorbţie bifotonic a fost pus în evidenţă pentru prima dată în anul 1962 la cristalele de CaF_2, activate cu europiu şi la vaporii de cesiu. In aceste experimente autorii au folosit drept sursă de radiaţii, laserul cu rubin. Prezenţa absorbţiei bifotonice a fost confirmată de dependenţa patratică a intensităţii radiaţiei fluorescente în funcţie de intensitatea radiaţiei laser incidente.

Ceva mai tîrziu (în 1963) procesul de absorbţie bifotonică a fost pus în evidenţă şi în cazul unor molecule organice sub formă de mici cristale: antracen, fenantren, piren, 3,4-benzpiren. La aceste substanţe fluorescenţa verde-albastră, din domeniul spectral 5000 - 4000 A° a fost excitată cu o radiaţie a laserului cu rubin, la lungimea de undă 6943 Å.

Cercetarea radiaţiei fluorescente albastre a monocristalului de antracen, folosind drept sursă de excitare radiaţia laser, a arătat că spectrul de fluorescenţă, în intervalul de temperaturi 300 - 77 K^{o} , coincide cu spectrul de fluorescenţă ce se obţine dacă excitarea se face cu o radiaţie obţinută de la o sursă clasică, de lungime de undă mai mare de 3800 Å. Spectrul de fluorescenţă ce se obţine corespunde unei tranziţii din starea excitată, $^{1}B_{2u}$ în starea de bază ^{1}Ag. Reprezentînd grafic intensitatea radiaţiei fluorescente în funcţie de intensitatea radiaţiei laser incidentă pe probă, se obţine o dependenţă pătratică. Radiaţia fluorescentă apare datorită trecerii moleculelor din starea electronică de bază, care este o stare singlet, în prima stare excitată, tot de singlet. Pentru realizarea acestei treceri este nevoie de o energie de aproximativ 28.800 cm^{-1}. Dacă excitarea este unifotonică, o astfel de tranziţie nu are loc, deşi aceasta a fost prezisă pe cale teoretică.

S-a observat de asemenea, că intensitatea fluorescenţei albastre a monocristalului de antracen devine maximă cu o întîrziere de 4.10^{-2} s, în raport cu impulsul radiaţiei laserului cu rubin. In legătură cu această constatare s-a presupus că apariţia fluorescenţei întîrziate nu este legată de excitarea cu absorbţia simultană a doi fotoni, aşa cum s-a admis la început, ci se datoreşte unui proces de anihilare bimoleculară a stărilor de triplet/excitonilor, excitoni ce apar datorită iradierii cristalului cu radiaţia de la laserul cu rubin. S-a stabilit că timpul de viaţă al stărilor de triplet amintite este de 10^{-2} s, iar constanta de interacţiune de 10^{-11} $cm^{3}.s^{-1}$. Intensitatea fluorescenţei albastre a antracenului depinde de pătratul intensităţii radiaţiei electromagnetice incidente ($\lambda = 6943$ Å) numai pe du-

rata a $1,8.10^{-3}$ s a impulsului laser. Mai departe, această dependenţă este aproximativ liniară. Fluorescenţa întîrziată, care durează aproximativ 40.10^{-3} s, după întreruperea impulsului laser, reprezintă ceva mai mult de 10 % din întreaga fluorescenţă.

Prin urmare, în legătură cu interpretarea apariţiei fluorescenţei albastre a antracenului au apărut două puncte de vedere: Conform celor afirmate în lucrarea (Peticolas W.L., Goldsborough J.P., Reickhoff K.E., Phys. Rev. Lett., 10, 43, 1963) fluorescenţa se datoreşte actului de absorbţie simultană a doi fotoni. Alţi autori susţin că fluorescenţa albastră a antracenului se datoreşte anihilaţiei reciproce a excitonilor, care apar în urma interacţiunii fotonilor radiaţiei laser cu substanţa.

Aceste probleme au fost clarificate de alţi autori carè au reuşit să pună în evidenţă ambele componente ale fluorescenţei, cea obişnuită şi cea întîrziată. Dacă se construieşte graficul dependenţei logaritmului intensităţii fluorescenţei obişnuite, în funcţie de intensitatea radiaţiei laser incidente, se obţine o dreaptă cu panta 1,85 ± 0,15, ceea ce confirmă mecanismul excitării bifotonice. Intensitatea radiaţiei fluorescenţei întîrziate (de la 50 microsecunde pînă la 70.10^{-3} s) la început descreşte după o lege de forma $\frac{1}{t^2}$, iar apoi după una exponenţială, ceea ce este în concordanţă cu mecanismul admis pentru explicarea acesteia, adică cu procesul de recombinare a excitonilor stării de triplet.

Lucrările anterioare au arătat că în principiu, ambele explicaţii sînt corecte, dar că totul depinde de cantitatea de impurităţi din cristal. In cristalele foarte "curate" sau cu o cantitate mare de impurităţi, anihilarea triplet-triplet se produ-

ce foarte repede şi din această cauză fluorescenţa întîrziată nu mai apare. Intensitatea fluorescenţei obişnuite, care apare ca urmare a existenţei procesului de anihilare triplet-triplet, într-un regim staţionar, este proporţională nu cu pătratul, ci simplu cu intensitatea radiaţiei excitatoare. Prin urmare, în cazul cînd intensitatea fluorescenţei obişnuite depinde de pătratul intensităţii radiaţiei excitatoare, aceasta desigur este determinată de absorbţia bifotonică.

Atunci cînd se foloseso radiaţii laser de mare intensitate creşte probabilitatea trecerii moleculelor în prima stare de singlet $^1B_{2u}$ prin fenomenul de absorbţie simultană a doi fotoni şi devine posibilă excitarea stărilor de triplet, întîrzi-ind în acest proces şi conversia, $^1B_{2u} \rightsquigarrow {}^3B_{2u}$ (fig.VI.1). Acest proces la energii suficient de mari ale radiaţiei laser poate deveni predominant.

Deosebirea dintre cele două procese de excitare se poate pune în evidenţă prin trasarea dependenţei intensităţii fluorescenţei întîrziate în funcţie de energia radiaţiei laser. Într-un proces de absorbţie unifotonic intensitatea radiaţiei fluorescenţei întîrziate ($I_{întîrziat}$) trebuie să depindă de patratul intensităţii radiaţiei laser (I_0^2). Atunci cînd are loc excitatea stărilor de triplet din starea de singlet superioară, aceasta se produce datorită absorbţiei simultane a doi fotoni, iar intensitatea radiaţiei fluorescenţei întîrziate trebuie să fie proporţională cu I_0^4. Datele experimentale existente confirmă faptul că la excitarea cu o radiaţie de $\tilde{\nu} = 14400\ cm^{-1}$, intensitatea fluorescenţei întîrziate ce se obţine este aproximativ proporţională cu I_0^4, evident folosind radiaţii laser de intensitate mare

(10^{15}-10^{17} fotoni). In cazul de faţă trebuie să predomine procesul de absorbţie simultană a doi fotoni, proces ce determină trecerea moleculelor în starea de singlet superioară.

Atunci cînd se folosesc radiaţii laser de intensitate mai mică (nr. de fotoni mai mic de 10^{15}), intensitatea fluorescenţei întîrziate depinde aproximativ de pătratul radiaţiei laser incidente. La astfel de energii ale radiaţiei laser, predomină procesele de excitare a stărilor de triplet prin absorbţia unui singur foton de către moleculele aflate în starea electronică fundamentală.

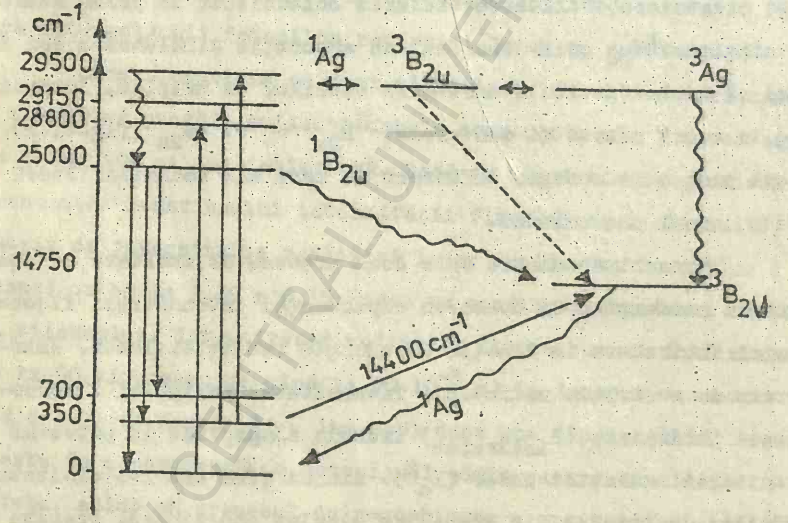


Fig.VI.1. Schema nivelelor energetice ale antracenului în stare solidă.

Excitarea fluorescenţei antracenului solid a fost obţinută şi cu ajutorul liniilor de difuzie combinată stimulată ale oxigenului lichid. Pentru excitare s-a folosit linia a cărei poziţie în spectru este dată de $\tilde{\nu}$ = 17500 cm^{-1}. Aceasta pre-

zintă interes deoarece linia excitatoare respectivă cade exact în banda de absorbţie, căreia îi corespunde în starea de triplet un nivel de vibraţie aflat la 1390 cm^{-1} (fig.VI.2).

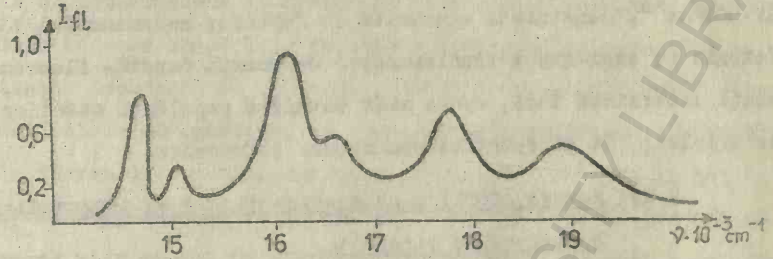


Fig.VI.2. Spectrul de excitare a stărilor de triplet ale monocristalului de antracen

Excitînd moleculele de antracen cu o radiaţie de frecvenţă $\tilde{\nu} = 17500\ cm^{-1}$, nu a putut să fie observată fluorescenţa de scurtă durată, iar intensitatea fluorescenţei întîrziate depinde de pătratul intensităţii liniei excitatoare.

Energia radiaţiei laserului cu rubin de frecvenţă $\tilde{\nu} = 12.800\ cm^{-1}$ este prea mică pentru excitarea celei mai joase stări de triplet a antracenului ($\sim 2.000\ cm^{-1}$ mai mică decît poziţia benzii 0 - 0). Deşi intensitatea acestei linii reprezintă doar 1 % din intensitatea radiaţiilor laserului cu rubin, totuşi ea este suficientă pentru a asigura desfăşurarea procesului de absorbţie bifotonică din starea de bază în prima stare de singlet excitată. Acest lucru este confirmat de faptul că intensitatea fluorescenţei întîrziate este proporţională cu puterea a patra (I_0^4) a intensităţii radiaţiei laser excitatoare de frecvenţă $\tilde{\nu} = 12.800\ cm^{-1}$.

Intensitatea fluorescenţei de scurtă durată ce apare atunci cînd folosim liniile excitatoare de frecvenţă 12.800 cm^{-1}

şi 14.400 cm^{-1} este proporţională cu patratul intensităţii radiaţiei excitatoare. Acest fapt, plus lipsa fluorescenţei de scurtă durată cînd excitarea se face cu linia de frecvenţă 17.500 cm^{-1}, constituie argumente în favoarea mecanismului bifotonic de excitare a fluorescenţei de scurtă durată. Fluorescenţa întîrziată însă, apare atît datorită populării stărilor de triplet, cît şi datorită absorbţiei bifotonice.

§.27. Natura stărilor energetice finale şi intermediare a proceselor bifotonice

In cazul cînd interacţiunea moleculelor unei substanţe cu cîmpul electric al radiaţiilor electromagnetice decurge astfel încît este necesar să se ia în consideraţie pătratul intensităţii cîmpului, atunci pentru astfel de procese regulile de selecţie sînt diferite de acelea ce le-am folosit de exemplu, pentru procesele de absorbţie unifotonice. Astfel, o moleculă care posedă un centru de simetrie poate să treacă în urma absorbţiei a doi fotoni dintr-o stare staţionară în alta, cu condiţia ca cele două stări să aibă aceeaşi paritate. In procesele unifotonice au loc tranziţii între stări energetice de parităţi diferite. Prin urmare, în cazul absorbţiei simultane a doi fotoni, molecula poate trece de exemplu, dintr-o stare pară tot într-o stare pară, iar alta intermediară este impară.

Proprietăţile de simetrie ale moleculei de antracen sînt descrise de grupul punctual de simetrie, D_{2h}. Configuraţia de echilibru a nucleelor moleculei în starea de bază posedă o simetrie de tip ^1Ag. Calculele efectuate de Pariser R.J. (J.Chem.Phys. 24, 250 (1956) încă din anul 1956, folosind metoda orbitalilor moleculari, au prezis prezenţa unei astfel de simetrii pentru mo-

leculele de antracen, în condiţiile în care acestea nu sînt supuse nici unui fel de interacţiuni.

Un rol important în interpretarea naturii stărilor finale şi intermediare în procesele bifotonice l-au avut experimentele ce s-au făcut prin excitarea antracenului cristalin cu radiaţia laserului cu rubin de frecvenţă $\tilde{\nu} = 12.800\ cm^{-1}$. Dacă moleculele de antracen, în urma acţiunii radiaţiei, ar fi trecut în starea electronică excitată presupusă a exista, Ag sau Bg din apropierea valorii de $28.800\ cm^{-1}$, atunci n-ar fi trebuit să apară nici un fel de fluorescenţă, deoarece energia a doi foteni de frecvenţă $\tilde{\nu} = 12.800\ cm^{-1}$ n-ar fi fost suficientă pentru ca moleculele să treacă în starea electronică excitată. Existenţa însă, a florescenţei albastre este un argument serios în favoarea ipotezei precum că absorbţia bifotonică se realizează prin tranziţia moleculelor de antracen într-o stare electronică de vibraţie deplasată.

O problemă mai complicată şi încă insuficient de clară în spectroscopia bifotonică este natura stărilor intermediare cu ajutorul cărora se asigură procesul de absorbţie bifotonic. In legătură cu aceasta s-au făcut mai multe ipoteze (fig.VI.3).

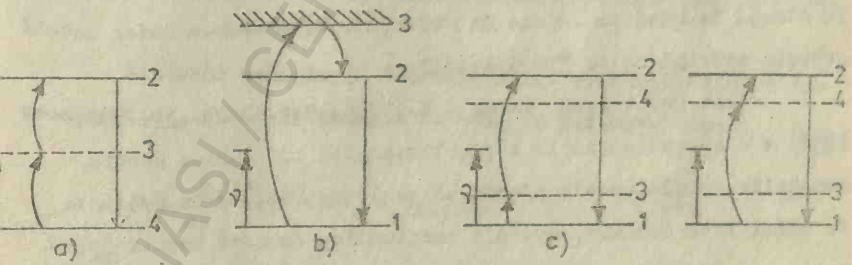


Fig.VI.3. Schema excitării bifotonice

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să presupunem că avem o sursă de radiaţii de o anumită frecvenţă ν. Ca urmare a absorbţiei primului foton sistemul atomic trece în starea intermediară 3 de energie $h\nu$. La absorbţia celei de a doua cuante sistemul ajunge în starea finală 2, după care moleculele revin la starea iniţială 4 prin emisie de radiaţie. In cazul (a) (fig.VI.3) starea intermediară 3 este virtuală. Starea 3 nu poate exista în realitate, fiindcă dacă ar exista, am avea pur şi simplu de-a face cu o tranziţie obişnuită în trepte.

Braunştein R. (Phys. Rev. 125, 475. 1962) în calculele efectuate admite drept stări intermediare, chiar stări reale, care se găsesc la frecvenţe mai mari decît valoarea frecvenţei stării finale. Astfel de stări pot fi de exemplu, orice stări excitate, inclusiv stările ce corespund spectrului continuu. Singura condiţie impusă a fost aceea, că stările intermediare considerate trebuie să fie situate suficient de departe de starea iniţială şi de cea finală. Dacă se excită cu o cuantă de energie $h\nu$, sistemul trece în starea intermediară 3(fig.VI.3,b), din care cu ajutorul celei de a doua cuante de aceeaşi energie, ajunge în starea finală 2, de unde în condiţii obişnuite trece în starea de bază cu emisie de radiaţie. Un asemenea model se numeşte modelul celor "trei benzi".

Ceva mai tîrziu, Mahan G.H.(Phys. Rev. Lett.,20, 332, 1968) a elaborat o teorie a spectroscopiei bifotonice pentru corpurile solide unde a propus să se întrebuinţeze în calitate de stări intermediare, stările excitonice. Această teorie foloseşte modelul celor "două benzi". Acest caz este reprezentat în fig.VI.3 (c). In calitate de stări intermediare aici pot fi ni-

velele 3 şi 4. Dacă starea intermediară este dată de nivelul 4, atunci în urma absorbţiei primei cuante de energie $h\nu$, sistemul considerat trece în starea 4, după care absorbind a doua cuantă, ajunge în starea finală. Dacă luăm fiecare act în parte (aşa cum este reprezentat schematic în fig.VI.3 constatăm că nu se îndeplineşte legea conservării energiei, deşi pentru întreg procesul legea conservării energiei este respectată. Astfel de procese sînt pe deplin posibile din punct de vedere al electrodinamicii cuantice.

In teoria absorbţiei multifotonice se presupune că interacţiunea dintre sistemele atomice şi cîmpul electromagnetic al radiaţiei incidente, poate fi considerată ca un termen de perturbaţie. In aceste condiţii hamiltonianul sistemului se va scrie sub forma:

$$H = H_o + H_{int} \qquad (5)$$

unde H_o - este hamiltonianul care descrie sistemul atomic şi cîmpul electromagnetic în absenţa interacţiunii, iar H_{int} este hamiltonianul de interacţiune dintre o particulă încărcată (de ex. un electron legat) şi cîmpul electric al radiaţiei electromagnetice.

Sistemul considerat "interacţiunea substanţă-cîmp electromagnetic", poate fi descris de ecuaţia lui Şerrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle = (H_o + H_{int})|\Psi\rangle \qquad (6)$$

unde $|\Psi\rangle$ este un vector de stare al sistemului cuantic. Luînd în consideraţie interacţiunea considerată, ecuaţia (6) devine:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left| \psi_i \right\rangle = H^i_{int} \left| \psi_i \right\rangle \qquad (7)$$

în care $$\left| \psi_i \right\rangle = \exp\left[i \frac{H_o}{\hbar} t \right] \left| \psi \right\rangle \qquad (8)$$

și $$H^i_{int} = \exp\left[i \frac{H_o}{\hbar} \cdot t \right] H_{int} \exp.\left[- i \frac{H_o}{\hbar} t \right] \qquad (9)$$

Integrînd ecuația (7) se găsește soluția:

$$\left| \psi_i (t) \right\rangle = \left| \psi_i (o) \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_o^t H^i_{int} (\tau) \left| \psi_i (\tau) \right\rangle d\tau \qquad (10)$$

unde $\left| \psi_i (o) \right\rangle$, este vectorul de stare la momentul inițial. Folosind metoda aproximațiilor succesive, soluția (10), se va putea scrie sub forma:

$$\left| \psi_i (t) \right\rangle = S \left| \psi_i (o) \right\rangle \quad , \qquad (11)$$

unde S - este un operator de împrăștiere, ce poate fi calculat cu o serie finită de forma:

$$S = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_o^t H^i_{int}(\tau)\, d\tau + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_o^t d\tau_1 \int_o^{\tau_1} H^i_{int}(\tau_1) \cdot H^i_{int}(\tau_2)\, d\tau_2 +$$

$$+ \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_o^t d\tau_1 \int_o^{\tau_1} d\tau_2 \int_o^{\tau_2} H^i_{int}(\tau_1) \cdot H^i_{int}(\tau_2)\, H^i_{int}(\tau_3) d\tau_3 + \ldots \qquad (12)$$

Probabilitatea ca sistemul atomic, aflat inițial în starea proprie $\left| \phi_i \right\rangle = \left| \psi_i (o) \right\rangle$, să ajungă într-o stare proprie finală $\left| \phi_f \right\rangle$ după un timp t, va fi dată de

$$\left| \left\langle \phi_f \left| \psi_i (t) \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \phi_f \right| S \left| \phi_i \right\rangle \right|^2 = \left| S_{fi} \right|^2 \qquad (13)$$

BCU ACADEMIA CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Hamiltonianul de interacţiune dintre un electron legat şi cîmp poate fi considerat sub forma:

$$H_{int} = -\frac{e}{m}\vec{p}\vec{A} + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2 \qquad (14)$$

în care $\vec{p}$ - este operatorul impuls al electronului, $\vec{A}$ - este operatorul potenţialului vector, iar e şi m sînt sarcina respectiv masa electronului.

In conformitate cu teoria absorbţiei unifotonice, acţiunea operatorului A asupra stării iniţiale a sistemului descrie emisia sau absorbţia unui foton. In aceste condiţii termenul al doilea din ecuaţia (12) va descrie numai procese unifotonice, iar aproximaţiile de ordin superior ale operatorului de împrăştiere, S, întrucît conţin produse ale operatorilor potenţialului vector $\vec{A}$, vor descrie procese multifotonice.

In legătură cu contribuţia celui de al doilea termen din ecuaţia (14) la procesele multifotonice au existat mai multe păreri. Dacă s-ar lua în consideraţie şi cel de al doilea termen din ecuaţia (14) ar exista posibilitatea să se presupună că tranziţiile bifotonice pot avea loc fără să existe un nivel energetic intermediar. In aceste condiţii probabilitatea de tranziţie condiţionată de acest termen ar trebui să depindă de starea de polarizare a radiaţiei excitatoare.

Verificările experimentale au arătat că în cazul antracenului solvit în alcool etilic, intensitatea radiaţiei fluorescente este de aceeaşi valoare, atît în cazul excitării cu radiaţie circular polarizată cît şi în cazul excitării cu radiaţie liniar polarizată. In acest fel se poate spune că termenul patratic din expresia hamiltonianului de interacţiune nu are nici un

rol în procesele bifotonice sau multifotonice întrucît el nu modifică starea sistemului atomic. Acest termen trebuie luat în considerație cînd se studiază difuzia Rayleigh.

§.28. Unele proprietăți spectrale ale proceselor bifotonice

Pentru cercetarea proprietăților spectrale a proceselor bifotonice este necesar să avem la dispoziție surse laser puternice care să ne permită să alegem orice domeniu spectral. In momentul de față există posibilitatea satisfacerii acestei cerințe. Dacă sursa laser existentă dă o radiație doar de o anumită frecvență atunci este necesar să găsim noi o substanță potrivită, iar sistemele atomice care o compun să posede o pereche de nivele energetice astfel încît diferența energiilor lor să fie egală cu $n\,h\,\nu_R$ ceeace corespunde pentru un proces n-fotonic. In plus, perechea de nivele energetice, dacă are loc fenomenul de absorbție bifotonică, trebuie să fie de aceeași paritate (ambele impare sau ambele pare din punct de vedere al proprietăților de simetrie). Aceste cerințe desigur limitează posibilitățile de cercetare ale proceselor multifotonice. Posibilități foarte largi se deschid dacă sînt folosite surse laser puternice acordabile cu coloranți, surse ce permit obținerea unor radiații, practic de orice frecvență dorim.

Prima instalație de studiere a procesului de absorbție bifotonică a fost realizată în anul 1963 de Hopfiell, Worlock și Park (Hopfield J, Worlock J, Park K, Phys.Rev.Lett,11,414,1963) cuprindea o sursă laser și o sursă de radiații ce avea un spectru continuu (fig.VI.4).

Radiația emisă de sursa cu spectru continuu (1) este des-

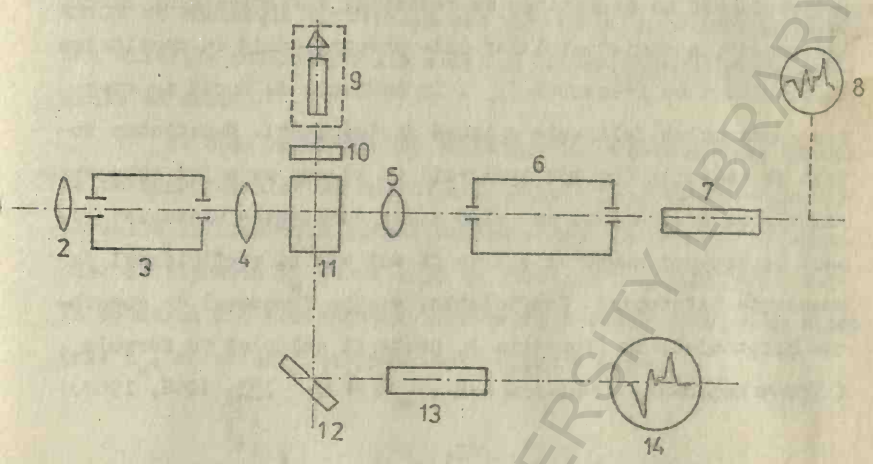


Fig.VI.4. Schema unei instalaţii pentru cercetarea fenomenului de absorbţie bifotonică. 1-sursă de radiaţii cu spectru continuu; 2,4,5 -lentile condensor; 3,6- monocromatori; 7-fotomultiplicator pentru înregistrarea semnalului de cercetat; 8- osciloscop care înregistrează impulsul de radiaţii de la sursa cu spectru continuu; 9- sursa laser; 1o- filtru optic; 11-eşantionul de cercetat; 12- oglindă plană; 13- fotomultiplicator; 14- osciloscop ultrarapid

compusă de monocromatorul (3), astfel încît pe probă va ajunge un flux de radiaţii de o anumită frecvenţă ν_1. Pe aceeaşi probă cade şi un flux de radiaţii de frecvenţă ν_2 care vine de la laserul (9). Radiaţiile de frecvenţă ν_1 şi ν_2 sînt în domeniul de transparenţă al probei de studiat. Drept probă poate servi un cristal sau o cuvă cu soluţie. In urma interacţiunii radiaţiilor de frecvenţă ν_1 şi ν_2 cu substanţa, aceasta emite radiaţii fluorescente, iar intensitatea radiaţiei fluorescente va fi proporţională cu produsul intensităţilor ambelor fascicule de radiaţii trimise pe probă.

Slăbirea intensităţii radiaţiei de frecvenţă ν_1 va fi

proporţională cu densitatea de radiaţiei a fasciculului laser, iar absorbţia radiaţiei laser este proporţională cu densitatea fasciculului de frecvenţă ν_1 . In calitate de sursă cu spectru continuu se foloseşte o lampă în impulsuri. Densitatea totală de radiaţii (pe tot spectrul) ce ajunge pe probă este aproximativ cu trei ordine mai mică decît densitatea radiaţiei laser. De acelaşi număr de ori va fi mai mic şi coeficientul de absorbţie bifotonică. Coeficientul pentru fenomenul de absorbţie bifotonică, la frecvenţa ν_1 poate fi calculat cu formula (Конюхов В.К., Прохоров А.М., „ДАН" 173, 1048, 1967).

$$\gamma'' = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{I_1}{I_1 - \Delta I_1} \qquad (15)$$

unde l - este grosimea eşantionului; I_1 - intensitatea radiaţiei lămpii după trecerea prin eşantion în lipsa impulsului radiaţiei laser; ΔI_1 - slăbirea intensităţii radiaţiei lămpii în momentul trecerii impulsului radiaţiei laser prin proba de cercetat.

Micşorarea factorului de transmisie se produce pe durata impulsului laser. Intrucît frecvenţa ν_1 poate fi modificată cu ajutorul monocromatorului, avem posibilitatea să cercetăm întregul spectru de absorbţie bifotonică. Facem sublinierea că spectrul de absorbţie bifotonică, este limitat în partea frecvenţelor mari de condiţia $\nu_1 + \nu_2 = \nu_{12}$, iar în cea a frecvenţelor joase de condiţia $\nu_1 = \nu_{12}$.

Folosind metoda descrisă au fost studiate spectrele de absorbţie bifotonică ale unor cristale anorganice ca CsI, KI precum şi a antracenului cristalin. In fig.VI.5 sînt date spec-

trele de absorbţie bifotonică ale antracenului cristalin pentru diferite polarizări ale radiaţiilor electromagnetice incidente de probă,

Pe baza rezultatelor teoretice şi experimentale obţinute se apreciază că în spectrul 1 (fig.VI.5) o contribuţie importantă în absorbţia bifotonică este dată de nivelul intermediar de simetrie A_u ce se află la 25213 cm^{-1} (3,1255 eV), iar în spectrul 2 o contribuţie importantă o aduce nivelul de simetrie B_u, ce se află la 25432 cm^{-1} (3,1526 eV).

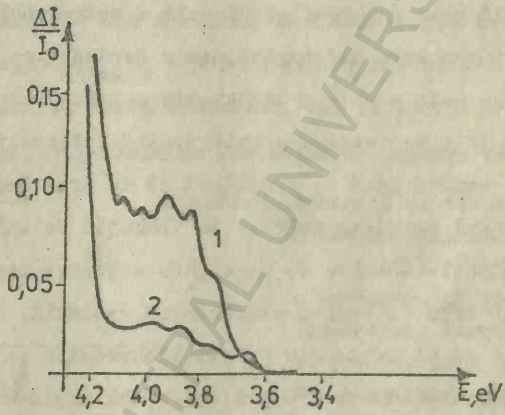


Fig.VI.5. Spectrele de absorbţie bifotonică a monocristalului de antracen: 1- radiaţia laser şi a sursei în impulsuri sînt polarizate liniar şi vectorul cîmp electric oscilează paralel la axa b; 2- radiaţia laser este polarizată paralel la axa a iar a sursei în impulsuri polarizată paralel la axa b

Calculele teoretice efectuate de Hernandez şi Gold în anul 1967 (Hernandez J.P., Gold A,, Phys.Rev., 156, 26, 1967) au stabilit că starea electronică excitată B_g, căreia, conform calculelor, îi corespunde o energie de 4,9 eV, dă în cazul antra-

cenului cristalin o stare de dublet excitonică A_g şi B_g, de energii mult mai mici, adică de 3,5 şi respectiv 3,8 eV. Benzile de absorbţie bifotonică observate pot fi explicate dacă se ia în considerare participarea celor două stări excitonice amintite.

In momentul de faţă se găsesc puţine date experimentale despre spectrele de fluorescenţă obţinute printr-un proces de excitare bifotonică. Datele existente despre molecula de antracen (Jaseja T.S., Parkash V., Dheer M.K., J. Appl.Phys., 40,1882, 1969), arată că spectrul de fluorescenţă a antracenului cristalin dacă excitarea este bifotonică, este deplasat cu 1400 cm^{-1} spre lungimi de undă mari, în comparaţie cu spectrul de fluorescenţă obţinut printr-o excitare unifotonică. Afirmaţia făcută poate fi argumentată dacă se consideră că în urma încălzirii substanţei devin mai populate stările de vibraţie de energie mai mare ale stării electronice de bază. Sub acţiunea radiaţiei laser moleculele trec în starea electronică excitată, de unde revin în stările de vibraţie ale stării electronice inferioare, cu emisie de radiaţie. Aceste procese determină deplasarea spectrului de fluorescenţă spre lungimi de undă mari cu un interval spectral egal cu cel ce corespunde la două stări de vibraţie succesive.

In lucrarea menţionată mai sus nu se fac nici un fel de precizări în legătură cu mecanismul care duce la încălzirea moleculelor în antracenul cristalin, deoarece autorii au folosit pentru excitarea cristalului un laser cu rubin în impulsuri, iar lungimea de undă a radiaţiei laser în acest caz cade în domeniul de transparenţă a cristalului.

Afirmaţia făcută în legătură cu deplasarea spectrului de

fluorescență a antracenului cristalin cu 1400 cm^{-1} spre lungimi de undă mari, dacă excitarea este bifotonică, a trezit un mare interes în rîndul cercetătorilor. Măsurătorile ulterioare făcute au arătat că lucrurile stau altfel. Astfel în lucrarea (Vorapai F.C., Serjevschi A.M. "D A N B S S R", 15, 398, 1971) s-au înregistrat spectrele de fluorescență ale antracenului atît fotoelectric cît și fotografic. Măsurătorile efectuate au arătat că poziția maximelor și minimelor a spectrului de fluorescență al antracenului solvit în etanol, excitat bifotonic, coincid cu maximele și minimele din spectrul de fluorescență excitat unifotonic cu radiația λ_{excit} = 347 nm sau cu armonica a doua a radiației laserului cu rubin (fig.VI.6, a), în spectrul de fluorescență a antracenului cristalin sub formă de pulbere de excitare bi-

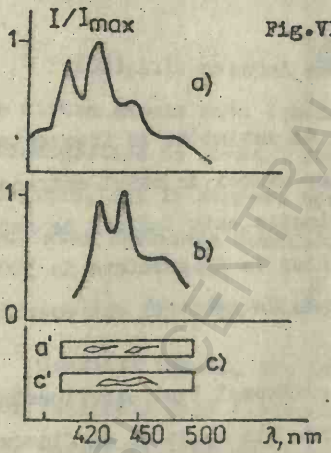


Fig.VI.6. Spectrul de fluorescență a antracenului: (a) - în soluție ($C = 2.10^{-4}$ g/mol);(b) și (c)- a antracenului cristalin la temperatura camerei; (a') și (c') - excitare bifotonică; (b) - excitare unifotonică

fotonică și cu înregistrare fotografică (fig.VI.6, c) s-au obținut foarte clar maximele de bază la lungimile de undă 427, 446 și 475 nm.

Maximul de la proximativ 400 nm în acest caz nu se observă (acestea se observă clar în fig.VI.6 a) rezultat ce coincide

cu cel din lucrarea J. Appl. Phys., 40, 1882, 1969. Nu s-a obţinut maximul dinspre lungimi de undă scurte nici în spectrul de fluorescenţă al antracenului cristalin excitat unifotonic cu o radiaţie monocromatică emisă de o sursă de mercur (fig.VI.6,b). Dispariţia acestei benzi în spectrul de fluorescenţă a antracenului cristalin se poate explica datorită influienţei fenomenului de reabsorbţie. Este de fapt cunoscut că fenomenul de reabsorbţie este mult mai puternic în domeniul spectral de energii înalte şi la temperaturi relativ ridicate. Prin urmare, reabsorbţia va fi mai mică în acele cazuri cînd temperatura mediului nu este mare. La concentraţii mici, în soluţie, reabsorbţia este mică chiar la temperatura camerei.

Dacă exprimăm coeficientul de extincţie sub forma:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_0 \ell^{\frac{h(\nu - \nu_0)}{KT}} \qquad (16)$$

unde ε_0 este mărimea coeficientului de extincţie la frecvenţa ν_0 pentru un singur centru de absorbţie, atunci în cazul antracenului cristalin coeficientul de extincţie este infinit de mare şi de aceea la $\nu - \nu_0 = 250\ cm^{-1}$, chiar la temperatura de 300°K, maximul dinspre lungimi de undă scurte în spectrul antracenului dispare complet.

Merită să se sublinieze şi următorul fapt experimental. Maximul dinspre lungimi de undă scurte din spectrul de fluorescenţă al antracenului în soluţie (fig.VI.6 a) ($\sim$ 400 nm), se obţine foarte bine şi pentru cristalul de antracen aflat la temperaturile de 4°K şi 78°K. Se remarcă totuşi că odată cu creşterea temperaturii, intensitatea acestui maxim scade foarte rapid. Din acest motiv la temperatura camerei dispare complet.

Discuţiile purtate ne permit să tragem concluzia finală că nu se observă o deplasare a maximelor în spectrul de fluorescenţă al antracenului atunci cînd acesta este excitat printr-un proces bifotonic sau unifotonic.

§.29. Spectroscopia multifotonică fără lărgire Doppler

Bazele metodei spectroscopiei bifotonice de înaltă putere de rezoluţie fără lărgire Doppler au fost pentru prima dată introduse de Vasilenco şi colaboratorii în anul 1970 (L.S.Vasilenco, V.P.Cebotaev, A.V.Sişaev, J.E.T.P. Pis. 12, 161, 1970). Calculele teoretice efectuate ceva mai tîrziu (1973) (B.Cagnac, G.Grimberg, F.Biraben, Journ. de Phys., 34, 845, 1973) au arătat că metoda este aplicabilă chiar şi cu surse laser de puteri mai mici.

Principiile metodei constau în următoarele: Se consideră că un sistem atomic este iradiat cu două fascicule de radiaţii electromagnetice de aceeaşi frecvenţă, care se propagă pe aceeaşi direcţie, dar în sensuri opuse, astfel încît un nivel excitat al unui atom satisface condiţia de rezonanţă scrisă sub forma:

$$E_f - E_i = 2\hbar\omega \qquad (17)$$

Condiţia impusă, din punct de vedere experimental poate fi uşor realizată dacă fasciculul electromagnetic care străbate cuva de rezonanţă este reflectat pe aceeaşi direcţie cu ajutorul unei oglinzi (fig.VI.7), Un alt mod de a realiza condiţia impusă este de a introduce cuva cu substanţă direct în rezonatorul laser. Viteza de deplasare a sistemelor atomice din cuva cu substanţă, într-un sister de coordonate legat de laborator $\vec{v}$, iar compe-

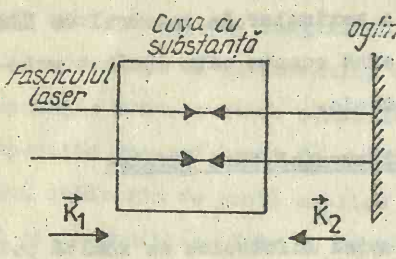


Fig.VI.7

nenta acesteia de-a lungul direcției de propagare a celor două unde este $\vec{v}_x$.

In sistemul de referință legat de atom, datorită efectului Doppler, atomul "vede" două unde electromagnetice de frecvențe diferite $(1+\frac{v_x}{c})\omega$, respectiv $(1-\frac{v_x}{c})\omega$.

Dacă atomul absoarbe cîte un foton, din fiecare undă, atunci condiția de rezonanță (17) poate fi scrisă sub forma:

$$E_f - E_i = \hbar\omega(1-\frac{v_x}{c}) + \hbar\omega(1-\frac{v_x}{c}) = 2\hbar\omega \qquad (18)$$

Această condiție este satisfăcută simultan de toți atomii oricare ar fi viteza lor. Facem precizarea că efectul Doppler de ordinul doi (v/c) este complet neglijabil (v.Vasilenko).

In condițiile în care cele două unde electromagnetice au aceeași stare de polarizare, regulile de selecție pentru absorbția simultană a doi fotoni care se propagă în sensuri opuse sînt aceleași ca și pentru doi fotoni care se propagă în același sens, deci cele două procese sînt simultan posibile.

Condiția de rezonanță (18), pentru procesul de absorbție a doi fotoni cu aceeași direcție de propagare, depinde de componenta v_x, astfel încît, forma liniei de rezonanță constă din suprapunerea unei curbe avînd lărgimea Doppler, dar de înălțime mică cu o curbă de înălțime mai mare avînd lărgimea naturală(fig. VI.8). Forma unei astfel de linii poate fi explicată dacă se ține cont de faptul că fotonii unei unde progresive nu pot fi deose-

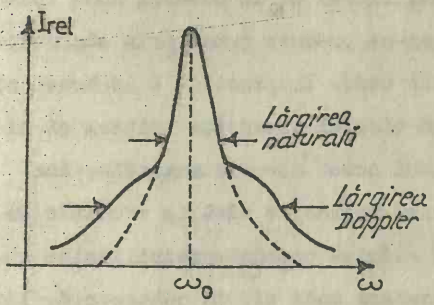


Fig.VI.8

biţi unii de alţii, în timp ce fotonii undelor opuse pot fi descernabili, deoarece în sistemul de referinţă legat de atom energia lor va fi diferită în comparaţie cu a celorlalţi.

Probabilitatea ca atomul să absoarbă doi fotoni care se propagă în sensuri opuse este egală cu suma probabilităţilor corespunzătoare următoarelor două procese: "atomul absoarbe întîi fotonul 1 şi apoi fotonul 2" şi "atomul absoarbe întîi fotonul 2 şi apoi fotonul 1", întrucît aceste două evenimente nu pot fi deosebite unele de altele. Amplitudinea de absorbţie pentru fiecare din cele două procese de absorbţie posibile, va fi egală cu amplitudinea de absorbţie a doi fotoni de la aceeaşi undă progresivă. Cînd se trece la probabilitate se găseşte că suprafaţa componentei lorentziene este de două ori mai mare decît cea a componentei Doppler, întrucît contribuţia din curba Doppler apare atît de la unde progresivă cît şi de la cea regresivă. In consecinţă măsurătorile vor fi cu atît mai exacte cu cît raportul dintre lărgimea Doppler şi lărgimea naturală este mai mare.

Fondul gaussian se poate elimina complet doar dacă cele două unde care se propagă în sensuri opuse au polarizări diferite. In acest caz linia de absorbţie va fi determinată numai de lărgimea naturală, figurată punctat în fig.VI.8.

Prin urmare este eliminată posibilitatea ca tranziţia să

se efectuează cu absorbția a doi fotoni de la aceeași undă (progresivă sau regresivă), putîndu-se produce numai prin absorbția a cîte unui foton de la fiecare undă. In practică o asemenea situație poate fi realizată dacă nivelul energetic inițial și nivelul energetic final au același număr cuantic magnetic, iar polarizările undei progresive și regresive sînt în opoziție de fază. Lucrînd în acest mod se elimină complet posibilitatea absorbției a doi fotoni de la aceeași undă și, în consecință, lărgirea Doppler.

Calculele teoretice efectuate de Cognac B.Cognac, G. Grimberg și F. Biraben, Journ. Phys., 34, 845 (1973) asupra probabilității de tranziție bifotonică, au fost confirmate de măsurătorile efectuate de T.W.Hänsch T.W. Hänsch, K.C.Harvey, G.Meissel, L.Schawlow, Opt. Commun., 11, 50 (1974) , care au arătat că efectul este ușor observabil chiar cu laseri cu coloranți de putere în domeniul miliwaților. In articolul menționat s-a studiat tranziția 3s - 4d a atomilor de Na, tranziție care este interzisă în aproximația de dipol electric. Trarziția bifotonică a fost indusă cu ajutorul unui laser monomodal cu colorant cu putere de 30 - 40 mW acordat pe o frecvență egală cu jumătatea frecvenței de tranziție ($\tilde{\nu}$ = 17.279,15 cm^{-1}, λ = 5787,32 Å).

Dispozitivul experimental utilizat este reprezentat în fig.VI.9 și constă dintr-o cuvă cu vapori de Na plasată în afara cavității unui laser cu colorant, unda staționară fiind realizată cu ajutorul unei oglinzi. Cuva cu vapori de Na este din cuarț cu lungimea de 1,5 cm și are ferestrele înclinate la unghi Brewster. Densitatea atomilor de Na a fost menținută la o valoare de 10^{10} atomi/cm^3. Fasciculul a fost focalizat, iar pata focală

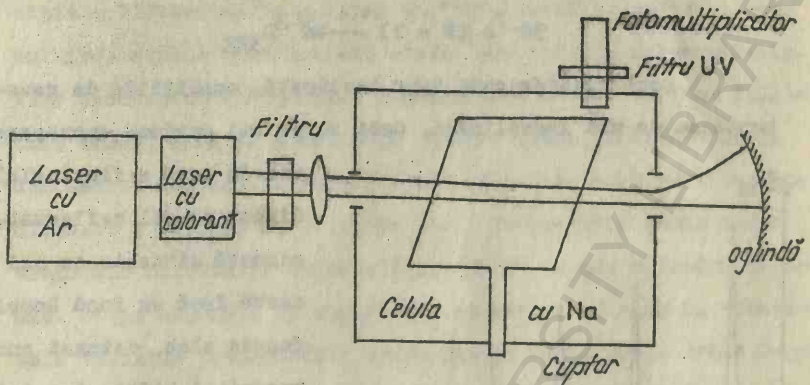


Fig.VI.9

avea diametrul de aproximativ 40 μm.

Aproximativ 10% din atomii de Na excitați prin procesul bifotonic pentru starea 4d, revin la starea fundamentală prin intermediul tranziției 4p-3s, radiația de fluorescență emisă având lungimea de undă de 3302 Å. Intensitatea acestei radiații de fluorescență a fost urmărită în funcție de frecvența radiației laser.

Răspunsul fotomultiplicatorului care urmărește radiația de fluorescență este suficient de mare pentru a putea fi pus în evidență cu un înregistrator de spectre obișnuit.

Spectrul de fluorescență al vaporilor de Na ce corespunde tranziției 3s-4d este arătat în fig.VI.10.

Cele patru componente ale spectrului corespund tranzițiilor:

$$3s\ ^2S\ (F = 2) \longrightarrow 4d\ ^2D_{5/2}$$

$$3s\ ^2S\ (F = 2) \longrightarrow 4d\ ^2D_{3/2}$$

$$3s\ ^2S\ (F = 1) \longrightarrow 4d\ ^2D_{5/2}$$

$$3s\ ^2S\ (F = 1) \longrightarrow 4d\ ^2D_{3/2}$$

Dacă oglinda este uşor înclinată, condiţiile de rezonanţă nu se mai îndeplinesc, deci nu se mai produce suprapunerea în cuvă a fasciculului direct cu cel reflectat. In această situaţie se mai observă încă un fond Doppler foarte slab, datorat unor tranziţii bifotonice induse individual de cele două fascicule şi care pot apare numai pentru atomii care au componenta vitezei de-a lungul direcţiei de propagare aproximativ egală cu zero.

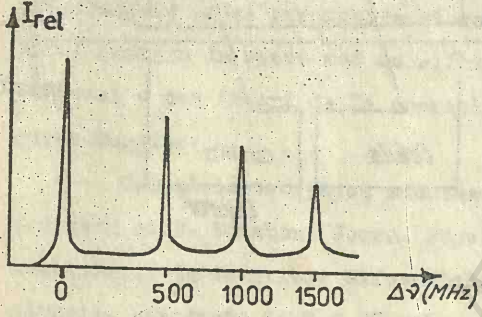


Fig.VI.10

Utilizarea tehnicilor moderne de înregistrare ce permit numărarea fotonilor vor face posibile măsurători la intensităţi de fluorescenţă mult mai reduse, iar prezenţa unui nivel care să îndeplinească condiţia de rezonanţă, nu constituie o necesitate absolută, chiar la puteri laser foarte reduse. Metoda absorbţiei bifotonice se va dovedi utilă şi pentru studiul nivelelor energetice apropiate de pragul de ionizare, care sînt separate prin intervale energetice inferioare lărgirii Doppler.

Recent tehnica absorbţiei bifotonice fără lărgire Doppler a fost utilizată pentru măsurarea deplasării optice a nivelelor atomice (efectul Stark alternativ) [P.F. Liao, J.E.Bjorkhlm, Phys. Rev. Letters., 34, 1 (1975)] . Deplasarea nivelelor atomice se datoreşte tranziţiilor virtuale între nivelele atomice,

tranziţii produse de radiaţia optică nerezonantă. Intrucît tranziţiile bifotonice în general implică tranziţii virtuale spre un nivel atomic intermediar, aceste deplasări sînt caracteristice proceselor bifotonice. Experienţele se fac cu două fascicule laser, care se propagă în sensuri opuse, obţinute de la doi laseri acordabili cu coloranţi care oscilează pe frecvenţe diferite ($\sim 0{,}589$ şi $\sim 0{,}568$ μm). Fasciculele laser induc tranziţii bifotonice între stările 3S şi 4D ale atomilor de sodiu. Drept argument al deplasării nivelelor atomice îl constituie variaţia intensităţii unuia dintre fasciculele laser. Dependenţa liniară găsită este în concordanţă deplină cu teoria [A.M. Bonci-Bruevici, V.A. Kodovoi, Usp. Fiz. Nauk, 93, 71 (1967)]; B. Saloman, S.Stenholm, J.Phys.B.: Atom.Molec.Phys., 8, 1795(1975) Dispozitivul utilizat este descris în J.F.Bjorkholm, P.F.Liao, Phys. Rev. Letters, 33, 128 (1974).

In domeniul spectroscopiei moleculare, aplicabilitatea metodei a fost demonstrată de W.K. Bischel [W.K.Bischel, P.J. Kelly, C.K.Rhodes, Phys. Rev. Letters., 34, 300 (1975)] . S-au utilizat două fascicule de frecvenţă fixă, de la doi laseri cu bioxid de carbon (CO_2), acordarea realizîndu-se prin deplasarea Stark a nivelelor moleculare ale moleculei $^{12}CH_3F$. S-au determinat coeficientul de lărgire datorită presiunii ($\Delta\nu_P = 41{,}3 \pm 1{,}0$ MHz/torr) şi deplasarea datorită presiunii ($\Delta\nu_S = 2{,}1 \pm 0{,}1$ MHz/torr), pentru tranziţia $0 - 2\nu_3$.

Spectroscopie fără lărgire Doppler ar putea fi realizată şi cu trei fotoni. Condiţia necesară este ca impulsul total al unui ansamblu de fotoni absorbiţi să fie nul:

$$\sum_i \hbar K_i = 0 \qquad (19)$$

unde $\vec{K}_i$ sînt vectorii de undă ai undelor implicate. In aceste condiţii impulsul atomului nu se schimbă şi energia fotonilor este utilizată în întregime pentru modificarea energiei interne a atomului, oricare ar fi viteza lui:

$$\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i = \sum \hbar\omega_i = \sum \hbar c\,|\vec{K}_i| \qquad (20)$$

Frecvenţele ω_i ale celor trei unde pot fi alese arbitrar pentru a satisface condiţiile (19) şi (20).

Procesele în care sînt implicaţi trei fotoni ar putea avea loc şi în varianta în care doi fotoni de vectori $\vec{K}_1$ şi $\vec{K}_2$ sînt absorbiţi, iar un foton de vector de undă $\vec{K}_3$ este emis. Eliminarea efectului Doppler va avea loc numai pentru o direcţie de emisie dată, pentru care va fi îndeplinită condiţia:

$$\hbar\vec{K}_1 + \hbar\vec{K}_2 = \hbar\vec{K}_3 \qquad (21)$$

Cercetările teoretice arată că probabilităţile efectelor trifotonice sînt suficient de mari pentru puterile actuale ale laserilor astfel încît să poată fi puse în evidenţă pe cale experimentală.

Raportul semnal-zgomot în metoda spectroscopiei multifotonice fără efect Doppler este mult mai bun decît în cazul metodei absorbţiei saturate [23]. Acest lucru se explică prin aceea că la fenomen participă totalitatea atomilor şi nu numai o mică fracţiune dintre ei care au viteza apropiată de zero.

C A P I T O L U L VII.

Spectroscopia optogalvanică

§.30. Considerații generale

Prin efect optogalvanic se înțelege modificarea proprietăților electrice ale unei descărcări în gaze sau a unei flăcări cu ajutorul unor radiații electromagnetice care să conțină și frecvențe egale cu acele ce corespund unor eventuale tranziții între două stări energetice ale atomilor sau moleculelor din descărcarea considerată (Green et al., 1976).

Pentru punerea în evidență a efectului optogalvanic prof. Ioan Iovițț Popescu de la Facultatea de fizică din București folosește în anul 1973 o tehnică spectrală bazată pe detectarea particulelor încărcate cu ajutorul diodelor cu sarcină spațială limitată, diode termionice. Detecția efectului optogalvanic are la bază existența în descărcarea analizată a unui gaz electronic de temperatură relativ ridicată (0,5 - 10 eV). Această temperatură electronică relativ înaltă în descărcare deschide o serie de posibilități pentru detecția efectului optogalvanic. Intr-o descărcare electrică cu o temperatură electronică înaltă populațiile atomilor și moleculelor pe nivele energetice depărtate de starea de bază sînt destul de semnificative. In descărcare pot să existe atomi ionizați, ioni moleculari sau chiar radicali moleculari liberi. Elementele greu excitabile pot fi aduse în starea de gaz și excitate într-o descărcare electrică cu catod cavitar. Efectul optogalvanic poate fi folosit atît pentru punerea în evidență a tranzițiilor electronice între două stări energetice pe care le suferă atomii și moleculele cît și pentru

obţinerea spectrelor unor ioni, radicali liberi sau a elementelor greu excitabile.

In fig.VII.1 este dată schema unui experiment tipic pentru observarea efectului optogalvanic. Drept sursă de radiaţii electromagnetice se foloseşte un laser acordabil cu coloranţi.

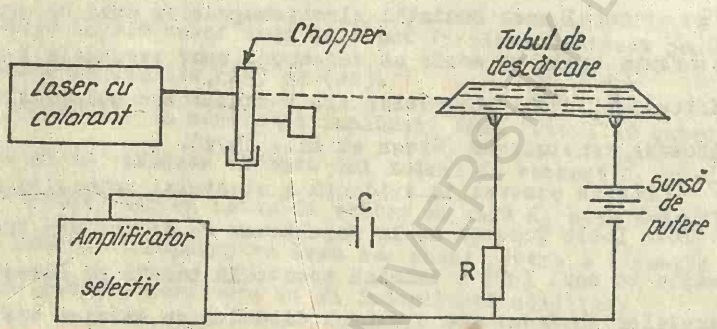


Fig.VII.1 Principalele părţi componente ale unei instalaţii pentru observarea efectului optogalvanic

Unele tranziţii determinate de efectul optogalvanic pot fi observate şi cu o sursă de radiaţie necoerentă, însă cu ajutorul unei surse laser pot fi observate mult mai multe tranziţii datorită direcţionalităţii şi a puterii înalte a fasciculului laser. In figură se vede de asemenea, că efectul este pus în evidenţă cu o metodă de detecţie sensibilă la fază. Fasciculul laserului cu coloranţi este obturat periodic cu un Chopper mecanic, cu o frecvenţă de cîţiva kilohertzi. Tensiunea pe tubul de descărcare este măsurată cu un amplificator Lock-In (echivalent, se poate măsura şi curentul prin rezistenţa de balast). Capacitatea din schema prezentată protejează amplificatorul Lock-In de componen-

ta continuă a tensiunii de la descărcarea ce se amorsează în tubul de studiat.

Un semnal de la Chopper, face ca în amplificatorul selectiv (Lock-In) să avem o frecvenţă şi o fază de referinţă. Pentru unele tranziţii ale unor sisteme atomice efectul optogalvanic poate fi pus în evidenţă chiar fără detecţia sensibilă la fază. Totuşi detecţia sensibilă la fază aduce o îmbunătăţire substanţială a raportului semnal/zgomot. Efectul optogalvanic poate fi observat şi cu sursa laser cu impulsuri.

In fig.VII.2 este reprezentat un spectru care se poate obţine folosind pentru detecţia efectului optogalvanic metoda descrisă mai sus (v.fig.VII.1). Spectrul aparţine unei descărcări cu He-Ne supusă acţiunii unei radiaţii electromagnetice de bandă largă (~80 nm) obţinută de la un laser cu colorant în domeniul spectral galben-portocaliu (565 - 645 nm). Intensităţile semnalelor sînt măsurate ca nişte modificări ale tensiunii pe tub exprimate în procente. In figură aceste procente sînt trecute în stînga şi dreapta şi reprezintă abaterea faţă de întreaga semnificaţie a scalei instrumentului de măsură. Curba din stînga reprezintă puterea transmisă de laserul cu colorant pe tubul de descărcare. Se observă, de asemenea că în cîteva cazuri semnalele de absorbţie coincid cu unele semnale optogalvanice mai proeminente. Unele semnale sînt pozitive, iar altele negative, aceasta depinzînd de cinetica nivelelor implicate în tranziţie.

Deşi efectul optogalvanic a fost descoperit cu peste 50 de ani în urmă (Penning 1928), acesta nu a fost folosit ca o metodă spectrală de detecţie decît după ce au fost puse la punct instalaţii laser cu colorant. In primele experimente, pentru pu-

nerea în evidenţă a efectului optogalvanic, s-au folosit două tuburi de descărcare. Unul din tuburi a fost folosit ca o sursă de radiaţii cu ajutorul căreia se depopulează nivelul metastabil al atomilor din tubul al doilea prin procese de excitare care să determine trecerea atomilor în starea de bază prin emisie de radiaţii (Penning 1928, Kenty 1950, Meissner and Miller 1953). Atomii metastabili joacă un rol important în producerea de ioni în cazul multor sisteme atomice aflate în descărcare, prin urmare efectul optogalvanic poate fi destul de puternic chiar în cazul folosirii unor surse necoerente. Mai recent, efectul optogalvanic a fost observat şi în cazul diferitelor descărcări în gaze din laseri. In aceste experimente o schimbare de densitate de curent este observată imediat ce laserul depăşeşte un anumit prag. (Garscadden 1964, Seifert 1965, Freiberg şi Weaver 1967, Carswell şi Wood 1967). Acest efect poate fi dăunător în laserii cu CO_2, deoarece randamentul acestora este mare, adică energia fasciculului laser reprezintă o fracţiune destul de mare din energia ce se cheltuieşte pentru întreţinerea descărcării. Efectul acţiunii radiaţiei laser asupra descărcării a fost folosit la stabilizarea frecvenţei laserilor cu gaz(Skolnick 1970). Efectul optogalvanic a fost de asemenea, observat şi în descărcările luminescente folosind detectori optici sau de microunde de bandă largă, ca o creştere a sensibilităţii la anumite lungimi de undă (Kopeika 1976).

Interesul pentru studiul efectului optogalvanic a crescut odată cu apariţia lucrărilor lui Green 1976, care a folosit drept sursă de radiaţii laserul cu colorant. Rolul vitezei de ionizare se schimbă odată cu producerea efectului optogalvanic.

Acest lucru a fost demonstrat prin cuplarea unui spectrometru de masă la o descărcare cu catod cavitar. Schimbarea concentrației de ioni a fost direct corelată cu modificarea tensiunii pe

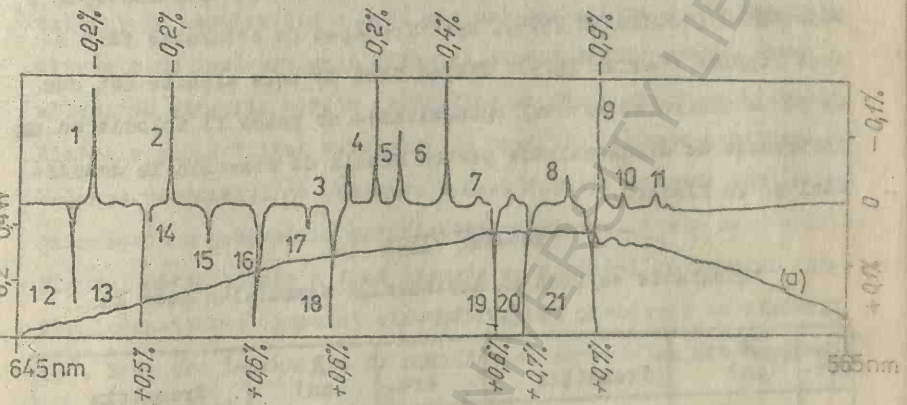


Fig.VII.2. Spectrul optogalvanic de bandă largă a unei descărcări în He-Ne într-un domeniu fixat al unui laser cu rodamină 6G. Intensitățile semnalelor sînt date sub formă de procente și reprezintă modificările în procente a tensiunii pe tubul de descărcare; Curba (a) reprezintă puterea radiației laserului cu colorant transmisă prin tubul de descărcare

descărcare produsă prin iradieri optice (Smyth 1978). Unele tranziții atomice în heliu (Kataiama 1979, Jackson 1980) și unele tranziții moleculare în LaO (Schenck 1978) au fost prima dată observate folosind detecția optogalvanică. Efectul optogalvanic a fost folosit la fixarea (blocarea) laserilor cu coloranți pe anumite tranziții atomice (Green 1977). De exemplu, efectul a fost folosit pentru detecția unor urme de elemente (0,01 p.p.b.

(părți pe bilion) (Turk 1979). Spectroscopia optogalvanică a fost folosită la observarea ionilor atomici (Schenck 1978) și la studiul tranzițiilor moleculare atît în descărcări (Feldman 1979) cît și în flacără (Schenck 1978). Detecția optogalvanică a fost folosită și în alte tehnici spectrale cum ar fi: spectroscopia bifotonică (Goldsmith 1979), spectroscopia de saturație fără efect Doppler (Lawler 1979). Ținînd cont de cele arătate mai sus se poate afirma că efectul optogalvanic ar putea fi folosit ca un instrument de diagnosticare pentru studii de cinetică în descărcări și în flacără.

Tabelul VII.1

Lungimile de undă și atribuirile semnalelor date în fig.VII.2

Nr. crt.	λ (nm)	Tranziția	Nr. crt.	λ (nm)	Tranziția
1.	638,3	$1_{s4} - 2_{p7}$	12.	640,2	$1_{s5} - 2_{p9}$
2.	630,5	$1_{s4} - 2_{p6}$	13.	633,4	$1_{s5} - 2_{p8}$
3.	612,8	$1_{s4} - 2_{p5}$	14.	632,8	$1_{p4} - 3_{s2}$
4.	608,6	$1_{s4} - 2_{p3}$	15.	626,6	$1_{s3} - 2_{p5}$
5.	607,4	$1_{s4} - 2_{p3}$	16.	621,7	$1_{s5} - 2_{p7}$
6.	603,0	$1_{s4} - 2_{p2}$	17.	616,4	$1_{s3} - 2_{p2}$
7.	598,8	$2_{p6} - 4_{d3}$	18.	614,3	$1_{s5} - 2_{p6}$
8.	590,2	$2_{p4} - 4_{s1}$	19.	597,6	$1_{s5} - 2_{p5}$
9.	587,5;He	$3^3D - 2^3P$	20.	594,5	$1_{s5} - 2_{p4}$
10.	585,2	$1_{s2} - 2_{p1}$	21.	588,2	$1_{s5} - 2_{p2}$
11.	582,0	$2_{p8} - 4_{d4}$			

§.31. Interpretarea fizică a efectului optogalvanic

Iluminarea unei descărcări în gaze cu o radiaţie electromagnetică de o anumită lungime de undă ce corespunde unei tranziţii atomice a substanţei aflată în descărcare produce perturbări în populaţiile a două sau mai multe nivele. In general, vitezele de ionizare prin ciocniri sînt diferite pentru atomi aflaţi pe diferite nivele energetice şi din această cauză modificările populaţiilor nivelelor de bază vor produce schimbări în balanţa procesului de ionizare a descărcării. Aceasta este cauza principală a schimbării proprietăţilor electrice ale descărcării. Efectul optogalvanic a fost descris cu ajutorul raportului dintre intensitatea cîmpului electric (E) şi presiunea descărcării (p), E/p, sau în funcţie de modificarea curentului sau impedanţei descărcării.

In producerea efectului pot să joace un rol şi diferitele reacţii de ionizare. Astfel pot fi: ionizări prin ciocniri electronice, ionizări prin ciocniri între perechile de atomi excitaţi, ionizări prin procese chimice, etc. Ionizări prin ciocniri electronice pot suferi atît atomii aflaţi în stări energetice excitate, cît şi atomii aflaţi în starea de bază. Procese de ionizare apar şi la formarea ionilor moleculari prin ciocnirea unui atom aflat în starea de bază cu un atom aflat în starea excitată. Acest proces este însoţit şi de apariţia electronilor liberi. Secţiunile eficace ale unor astfel de procese (ionizări asociative) sînt ca ordin de mărime cam ca la un gaz cinetic sau mai mari, iar densitatea atomilor în starea de bază este mai mare decît a oricărei specii de particule din descărcare. Un proces de ionizare de acest fel are uneori un rol dominant în produ-

cerea efectului. Evident, în cazul unui amestec de gaze sînt posibile ionizări prin procese chimice. Ionizarea chimică apare cînd un atom excitat dintr-o specie se ciocneşte cu un atom din starea de bază din cea de a doua specie, acesta din urmă avînd un potenţial de ionizare mai mic decît energia de excitare a primului. Atomul al doilea este ionizat în timp ce primul va reveni în starea de bază. Ciocnirile dintre perechile de atomi metastabili pot fi importante în reacţiile ce determină apariţia ionilor, aşa că acestea din urmă pot juca şi ele un rol predominent în producerea efectului optogalvanic.

Efectul optogalvanic poate să corespundă cu o creştere sau o descreştere a curentului de descărcare, iar acest curent la rîndul lui depinde de cinetica nivelelor energetice a căror populaţii sînt perturbate de acţiunea radiaţiei laser. Dacă radiaţia laser excită atomi care au o probabilitate mică de a fi ionizaţi, iar aceştia trec pe un nivel cu o probabilitate mai mare de ionizare, atunci curentul de descărcare va creşte, iar tensiunea pe descărcare va descreşte. Din contra, dacă radiaţia laser excită atomi de pe un nivel cu o mare probabilitate de ionizare pe un nivel cu o probabilitate de ionizare mai mică, atunci curentul de descărcare va descreşte şi tensiunea pe descărcare va creşte. Ultima situaţie cel mai adesea apare cînd nivelul energetic inferior este un nivel metastabil, cu un timp de viaţă mare şi cu o probabilitate înaltă de ionizare prin ciocnire, iar nivelul de energie superior este un nivel de rezonanţă cu un timp de viaţă scurt şi cu o probabilitate înaltă pentru atomi de a reveni în starea de bază prin emisie de radiaţie.

Conceptul de echilibru termodinamic local nu este folo-

sitor în descrierea unei descărcări în gaze în condiţii de laborator, din cauză că procesul de ionizare nu este compensat local prin procese de recombinări. Descărcările în gaz în condiţii de laborator sînt cel mai bine descrise de către ecuaţiile ratelor. In aceste condiţii, o perturbare a unei descărcări, datorată, de exemplu, efectului optogalvanic, trebuie, de asemenea, să fie descrisă cu ajutorul ecuaţiei rateler (Pepper 1978).

Alţi autori, (Keller, Engleman şi Zalevschi 1979) au studiat apariţia efectului optogalvanic într-o descărcare cu catod cavitar în care era adus în stare de atomi uraniu. Aceştia confirmă că nivelul energetic inferior este implicat în creşterea efectului optogalvanic. Ei acceptă de asemenea, că distribuţia atomilor de uraniu pe diferite nivele se face în conformitate cu legea lui Boltzman. Autorii menţionaţi mai sus admit că măsurătorile bazate pe efectul optogalvanic pot duce atît la determinarea tăriei relative a oscilatorilor, cît şi a temperaturii electronice în descărcările cu catod cavitar.

Un prim model fenomenologic al efectului optogalvanic a fost propus de Erez, Lavi şi Miron (1979). Aceştia au definit un factor de multiplicare electronic care este egal cu unitatea pentru un sistem atomic aflat în starea de bază. Conform acestui model mărimea efectului ar trebui să fie invers proporţională cu presiunea şi curentul descărcării.

Primul model analitic al efectului optogalvanic, referitor la un sistem atomic aflat în starea de bază, a fost propus de Lawler în 1980. Cu ajutorul acestui model a fost investigată mărimea absolută a efectului optogalvanic pe linia 587,6 nm a heliului. Mărimea absolută a acestui efect a fost măsurată ca o

funcţie de raza coloanei pozitive şi de presiunea coloanei, de curentul de descărcare, de rezistenţa de balast şi de intensitatea radiaţiei laser.

In modelul lui Lawler problema ecuaţiei ratei este împărţită în două părţi. Prima parte implică rezolvarea ecuaţiilor ratei pentru cîteva nivele energetice ale căror populaţii sînt cel mai puternic perturbate de radiaţia electromagnetică laser. Se consideră că soluţia ar exprima eficienţa procesului de ionizare, adică ca fiind produsul celor două eficienţe definite mai sus.

Pe baza acestui model s-ar putea determina vitezele(ratele) de ionizare necunoscute ale nivelelor energetice electronice excitate din măsurători ale efectului optogalvanic.

§.32. Aplicaţii ale detecţiei optogalvanice în spectroscopia de medie rezoluţie

Pentru multe aplicaţii spectroscopice, detaliile despre descrierea unei descărcări în gaze folosită în schema de detecţie optogalvanică pot fi neglijate şi descărcarea poate fi tratată ca o "cutie neagră". Intrarea în "cutie" poate să o facă o radiaţie optică (de obicei un fascicul laser), iar la ieşire avem un semnal electric care indică cînd lungimea de undă a radiaţiei incidente corespunde unei tranziţii a atomilor din descărcare între două nivele de energie. Detecţia optogalvanică ne pune la dispoziţie un mijloc de observare a tranziţiilor optice fără a solicita alţi detectori optici convenţionali. Descărcarea, în acest fel, serveşte şi ca eşantion spectral şi ca un detector.

Temperatura electronică într-o descărcare luminescentă şi într-o descărcare cu catod cavitar este suficient de înaltă

pentru a crea populaţii semnificative pe nivelele energetice excitate ale atomilor din descărcare. Aceasta este în general adevărat pentru nivele energetice metastabile care pot avea densităţi de ordinul a 0,1% în raport cu densitatea stării de bază. Spectroscopia optogalvanică poate fi folosită să sondeze tranziţiile între nivelele excitate ale mediului precum şi tranziţiile din starea de bază. Această trăsătură este în special folositoare în studiile gazelor nobile, unde pentru tranziţiile directe din starea de bază avem nevoie de radiaţii ultraviolete în vid.

Descărcările în gaze sînt adesea considerate a fi instalaţii electrice cu zgomot şi în multe (dar nu în cele mai multe) cazuri aceasta este adevărat. In general nu este apreciat că o descărcare cu o geometrie proiectată exact poate funcţiona la un curent apropiat, sau chiar sub limita de zgomot. O descărcare care funcţionează la un stfel de nivel scăzut de zgomot poate să acţioneze ca un detector extrem de sensibil.

Elementele greu excitabile cel mai bine sînt studiate în descărcări cu catod cavitar unde ionii care se ciocnesc cu catodul scot atomi din catod prin evaporare, făcînd materialul accesibil pentru spectroscopia optică în faza gazoasă. Deoarece aceste materiale în acest fel constituie o parte a descărcării, spectroscopia optogalvanică se înzestrează cu cea mai simplă tehnică pentru studiul acestor materiale.

Spectroscopia optogalvanică constituie o alternativă importantă pentru studiile de absorbţie sau fluorescenţă în determinarea şi obţinerea unor date spectrale. Spectroscopia de absorbţie se aplică la eşantioane care au o densitate optică suficientă pentru a absorbi o cantitate detectabilă din energia radiaţi-

ei incidente. Limita de detecţie este adesea determinată de către nivelul fluctuaţiilor de intensitate în sursa de radiaţii, care sînt cam de ordinul a 1%, ceea ce este nevoie de o absorbţie optică tot de ordinul 1% pentru a avea un raport semnal/zgomot egal cu unitatea.

Spectroscopia bazată pe fenomenul de ~~absorbţie~~ fluorescenţă poate fi folosită pentru studiul eşantioanelor care absorb slab, dar şi această tehnică are o serie de limite în aplicabilitatea ei. Eşantionul de cercetat poate să posede o fluorescenţă la o lungime de undă care să fie mult mai departe decît domeniul spectral unde putem folosi detectori optici (de ex. fluorescenţa substanţelor din ultraviolet).

Spectroscopia optogalvanică poate să ocolească foarte multe din dificultăţile semnalate atunci cînd studiem mediile gazoase în descărcările electrice, însă şi această tehnică are nişte dificultăţi proprii. Spectroscopia optogalvanică are o sensibilitate foarte înaltă, deşi pentru a obţine această sensibilitate este nevoie să facem ceva efort pentru a produce o descărcare liniştită. Presiunea şi intensitatea curentului necesare ca să funcţioneze descărcarea într-un mediu liniştit pot să perturbe nivelele energetice atomice sau moleculare care ne interesează, deşi în general acest lucru nu pare să fie un efect semnificativ în spectroscopia de rezoluţie medie.

Un studiu recent a uraniului dintr-o descărcare cu catod cavitar (Keller 1979) este un exemplu foarte bun de aplicabilitate a detecţiei optogalvanice pentru determinarea unor date spectrale.

Aparatura spectrală folosită este foarte asemănătoare

cu cea prezentată în fig.VII.1. Autorii au observat 35 de tranziţii în uraniul neutru şi 8 tranziţii ale atomilor odată ionizaţi, toate semnalele aflîndu-se în regiunea spectrală 580-619 nm. Tranziţiile puse în evidenţă au permis să se determine tăriile relative ale oscilatorilor şi temperatura electronică a descărcării.

Prin urmare spectroscopia optogalvanică pune la dispoziţie o nouă tehnică de finete pentru observarea tranziţiilor optice, cît şi pentru determinarea energiilor de tranziţie. Reversul acestor aplicaţii este de asemenea important, adică spectroscopia optogalvanică poate fi folosită, dacă se cunosc energiile de tranziţie, la calibrarea lungimilor de undă ale radiaţiilor fasciculului unui laser. Numărul mare de materiale utilizate în tuburile de descărcare cu catod cavitar combinate cu simplitatea detecţiei optogalvanice fac această tehnică de calibrare foarte atractivă. De exemplu, recent s-a arătat că există o corespondenţă strînsă între mărimea relativă a semnalelor optogalvanice şi intensităţile relative ale radiaţiilor emise în urma tranziţiilor pe care le suferă atomii de uraniu într-o descărcare cu catod cavitar, aşa că atlasele cu tranziţiile posibile în domeniul 385 - 908 nm existente deja, pot fi folosite direct în detecţia optogalvanică (Keller, 1980).

Studiile privind efectul optogalvanic se poate face nu numai în domeniul vizibil al spectrului, ci şi în ultraviolet şi infraroşu. Fotonii radiaţiei ultraviolete au energii cam de acelaşi ordin de mărime ca şi potenţialele de ionizare ale multor atomi şi molecule. Efectul optogalvanic se referă la o perturbare a echilibrului în procesele de ionizare într-o descărcare, deci

spectroscopia optogalvanică în ultraviolet este cît se poate de potrivită. Un studiu recent al seriilor Rydberg ale atomului de He folosind spectroscopia optogalvanică, avînd drept sursă de radiaţii un laser cu colorant în impulsuri care produce radiaţii în ultraviolet, a condus la observarea seriei Rydberg $2s\ ^1S - n\,p\ ^1p$ de la n = 14 la 36 (Katayama, 1979). Facem sublinierea că tranziţiile cu n>22 nu au fost observate anterior.

§.33. Spectroscopia optogalvanică fără efect Doppler

Combinarea tehnicilor spectrale fără efect Doppler cu detecţia optogalvanică a dat naştere la metode noi sensibile folosite în spectroscopia de înaltă rezoluţie. Lărgirea Doppler, după cum se cunoaşte, este determinată de agitaţia termică a atomilor sau moleculelor într-un eşantion aflat în stare de gaz. Această mişcare dezordonată a atomilor şi moleculelor determină frecvenţele de rezonanţă proprii, care detectate de un observator care stă pe loc, sînt deplasate prin efect Doppler. Deoarece eşantionul ca un întreg constă din atomi şi molecule care se mişcă în toate direcţiile şi avînd o plajă mare pentru valorile vitezelor, efectul total dat de suma deplasărilor individuale determină lărgirea liniilor spectrale. Această lărgire Doppler este adesea un factor care limitează rezoluţia într-un experiment folosind spectroscopia clasică, standard. In ultimul timp(v.Cap.VI) au fost dezvoltate tehnici noi care să nu fie afectate de lărgirea Doppler (tehnici fără efect Doppler ale spectroscopiei de saturaţie şi ale spectroscopiei bifotonice). Noi ne vom ocupa în continuare de tehnica spectroscopiei optogalvanice automodulate fără efect Doppler (Intermodulated Optogalvanic Spectroscpy) (IMOGS) (Lawler,1979).

Radiaţia de la laserul cu colorant este împărţită în două fascicule de intensitate egală, iar după aceea cele două fascicule sînt trimise pe descărcare din direcţii opuse (fig. VII.3) şi acestea acoperă o parte din descărcare. Fasciculele sînt modulate în amplitudine, s-au modulate cu ajutorul chopperului pe două frecvenţe f_1 şi f_2 prin trimiterea celor două fascicule pe două seturi de găuri din chopperul mecanic.

Dacă laserul este fixat pe o frecvenţă din lărgimea Doppler a unui semnal obţinut în urma unei tranziţii din descărcare, însă nu este fixat pe frecvenţa de bază a semnalului, atun-

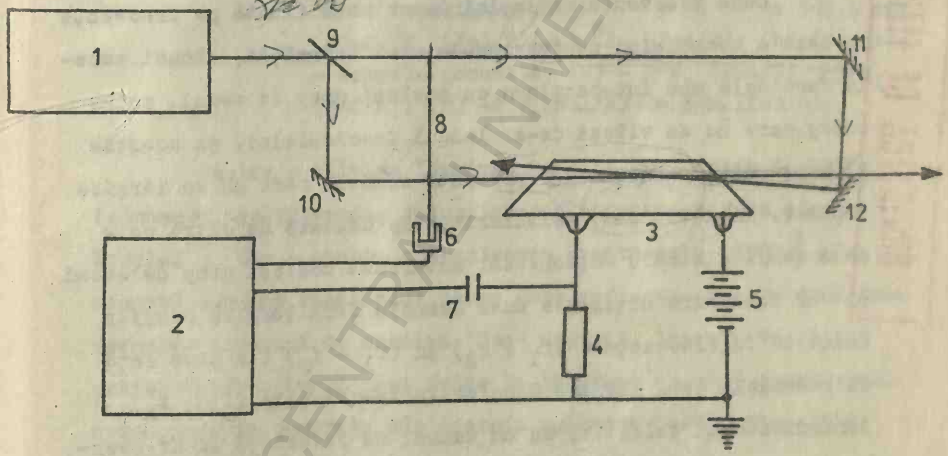


Fig.VII.3. Instalaţie pentru spectroscopia optogalvanică automodulată fără efect Doppler. 1-laserul cu colorant; 2-amplificatorul selectiv; 3-tubul de descărcare; 4-rezistenţă de balast; 5-sursă de putere; 6-semnal de referinţă; 7-capacitate de protecţie; 8-chopper; 9-lamă divizoare; 10;11;12-oglinzi plane

BCU IASI CENTRE UNIVERSITY LIBRARY

ci fiecare fascicul din cele două trimise pe descărcare va interacţiona cu cîte un set de atomi care au o componentă a vitezei şi deci să prezinte efect Doppler în raport cu frecvenţa de rezonanţă. Deoarece fasciculele se propagă în direcţii opuse, grupurile de atomi cu care fiecare fascicul interacţionează, de asemenea se vor deplasa în sensuri opuse (de-a lungul fasciculelor). Astfel nici un atom nu va fi „văzut" de ambele fascicule şi în final vom obţine o pereche de benzi afectate de efect Doppler, corespunzător semnalelor optogalvanice modulate la frecvenţele f_1 şi f_2.

Dacă frecvenţa radiaţiei laser este fixată pe frecvenţa de bază a semnalului ce corespunde unei tranziţii, atunci ambele fascicule vor interacţiona cu acelaşi grup de atomi, anume aceea care nu au viteză de-a lungul fasciculelor, şi aceştia în urma unor tranziţii vor prezenta semnale care nu au lărgire Doppler. In acest caz, neliniaritățile cauzate de către cele două fascicule care acţionează, saturează acelaşi grup de atomi şi vor determina obţinerea unor semnale fără lărgire Doppler modulate în frecvenţele $(f_1 + f_2)$ şi $(f_1 - f_2)$ (în plus faţă de semnalele cu o lărgire Doppler în frecvenţele f_1 şi f_2). Amplificatorul selectiv, cu un semnal de referinţă la frecvenţa $(f_1 + f_2)$ obţinut de la un al treilea set de găuri în discul chopperului, va permite să scoatem de la el un semnal fără lărgire Doppler modulat pe frecvenţa $(f_1 + f_2)$.

In fig.VII.4 este arătat un semnal optogalvanic fără efect Doppler obţinut prin folosirea spectroscopiei IMOGS al unei descărcări luminiscente în atmosferă de heliu.

BIBLIOTECA DE FIZICĂ

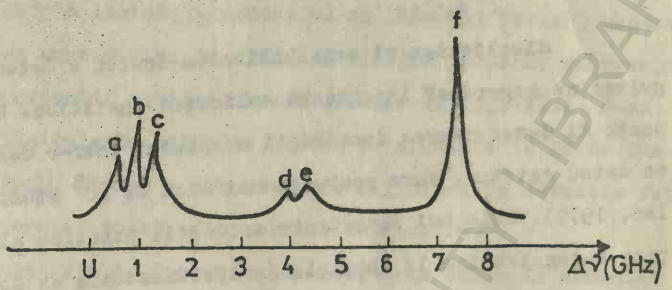


Fig.VII.4. Spectrul optogalvanic intermodulat corespunzător tranziției ^3He $2^3P - 3\ ^3D$ de la 587,5 nm; (a)-$2\ ^3P_0$ (F=1/2) $\rightarrow 3\ ^3D_2$ (F=3/2); (b),(d),(e), - semnale parazite; (c) - 2^3P_0 (F=1/2) $\rightarrow 3^3D_1$ (F=1/2); (f) -2^3P_0(F=1/2) $\rightarrow$ 3^3D_1(F=3/2).

Pentru a elimina lărgirea Doppler, Goldsmith în 1979 folosește spectroscopia optogalvanică bifotonică fără efect Doppler [(Two - photon optogalvanic spectroscpy (TOGS)]. In această tehnică fasciculul laser este reflectat înapoi după traversarea mediului de studiat. Dacă radiația laser este fixată astfel încît energia unui foton la lungimea de undă a radiației corespunde la jumătate din energia necesară pentru tranziția între două nivele ale atomilor din mediul cercetat, atunci este posibil ca atomii să sufere tranziții prin absorbția a doi fotoni din fasciculul laser. Așa cum s-a arătat în capitolul anterior, absorbția bifotonică este descrisă de către teoria perturbației în aproximația de ordinul doi. Se cunoaște, de asemenea, că viteza de excitare bifotonică este proporțională cu patratul intensității radiației laser.

§.34. Aplicaţii analitice ale detecţiei optogalvanice

Simplitatea şi sensibilitatea înaltă a detecţiei optogalvanice sugerează importante aplicaţii analitice. Un exemplu poate fi determinarea densităţii uraniului într-o descărcare cu catod cavitar, care poate fi mai mică de 10^8 atomi/cm^3 (Keller, 1979). Cele mai importante aplicaţii practice ale detecţiei optogalvanice le întîlnim în spectroscopia de absorbţie atomică. Insensibilitatea spectroscopiei optogalvanice la emisia optică şi la difuzia radiaţiilor de către un mediu este deosebit de importantă pentru studiul spectral al flăcării, unde studiile fluorescenţei de rezonanţă induse de radiaţia laser se fac cu anumite dificultăţi folosind emisia în flacără. Dificultăţile sînt legate de lărgirea benzii datorită emisiei termice şi emisiei de rezonanţă.

In 1978, Schenck foloseşte următorul aranjament experimental pentru studiul optogalvanic în flacără (fig.VII.4). Capul arzătorului cu fantă este legat la pămînt şi serveşte ca anod. O pereche de electrozi de aprindere din tungsten, în unele experimente o pereche de plăci din tungsten sau molibden, sînt plasaţi simetric în jurul flăcării, acţionînd ca un catod. Aceşti electrozi sînt menţinuţi la un potenţial de - 1 KV faţă de anod. Soluţiile apoase sînt introduse în flacără pentru a produce speciile de atomi şi molecule care ne interesează. In experiment s-a folosit ca sursă de radiaţii un laser cu colorant în impulsuri şi o schemă de detecţie cu comandă electronică.

Intr-o altă lucrare (Turk, 1979) este descrisă în deta-

liu folosirea spectroscopiei optogalvanice (unii o mai numesc "spectroscopia ionizării intensive cu radiații laser") pentru detectarea unor specii de atomi în flacără folosind un aranjament experimental similar cu cel descris în fig.VII.1. S-au măsurat limitele de detecție pentru 18 elemente la 28 de lungimi de undă, găsind o îmbunătățire a limitei de detecție față de alte tehnici spectrofotometrice cu flacără.

Limitele de detecție măsurate s-au aflat în domeniul 0,001 - 100 $ng.cm^{-3}$. Semnalele observate sînt liniare cu concentrația pînă la patru sau chiar mai multe ordine de mărime.

Au fost studiate tranzițiile din starea de bază, tranzițiile din stările energetice populate prin creșterea temperaturii, tranzițiile ce posedă o valoare mică pentru tăria oscilatorului, și chiar tranziții bifotonice.

Spectroscopia de flacără optogalvanică a fost de asemenea, aplicată cu succes în studiul sistemelor moleculare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

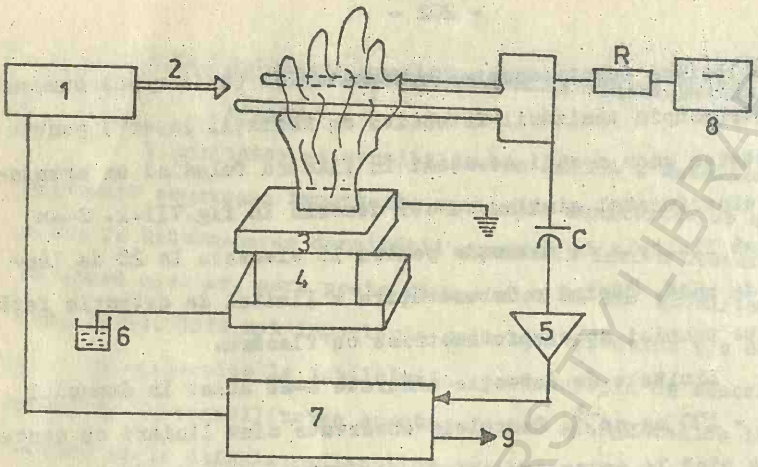


Fig.VII.4. Instalaţie pentru observarea efectului optogalvanic în flacără
1- laser cu colorant în impulsuri; 2- fasciculul laser; 3- fanta arzătorului de 5 cm lungime; 4- arzătorul; 5- amplificatorul de curent; 6- proba de studiat; 7- sistemul de detecţie cu comandă electronică; 8- sursa de înaltă tensiune; 9- semnalul obţinut

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B I B L I O G R A F I E

1. Eliașevici M.A. „Spectroscopia atomică și moleculară, Ed.Acad. R.S.R., București, (1966)
2. Maiauț L.S. „
3. Eliașevici M.A. DAN, URSS, 28, 605, (1940)
4. Fris S. E. „Spectrele optice ale atomilor" Ed. Fiz-Mat., Leningrad (1963)
5. Peticolas W.L., Goldsboreugh J.P., Reickhoff K. E., Phys. Rev. Lett., 10 , 43 (1963)
6. Letohov V.C. „Fotoprocese selective neliniare în atomi și molecule" Izd. „Nauka", Moscova, (1983)
7. Pariser R.J., J. Chem. Phys., 24, 250 (1956)
8. Braumstein R., Phys. Rev., 125 , 475 (1962)
9. Mohan G.H., Phys. Rev. Lett., 20, 332 (1968)
10. Hopfield J, Vorlock J, Park K., Phys. Rev. Lett, 11,414, (1963)
11. Coninhov V.K., Prohorov A.M., A.M., DAN, 173, 1048,(1976)
12. Hernandez J.P., Gold A., Phys. Rev., 156, 26, (1967)
13. Jaseja T.S., Parkash V., Dhser M.K., J.Appl. Phys., 40, 1882, (1969)
14. Voropai E.C., Sarjevschi A.M. "DAN BSSR" 15, 398 (1971)
15. Vasilenco L.S., Cebotaev V.P., Sișaev A.V., J.E. T.F., 12, 161, (1970)
16. Cagnac B,, Grimberg G., Biraben F., Journ. de Phys., 34, 845, (1973)
17. Hänsch T.W., Harvey K.C., Meissel G.i Schawlow L, Opt.

BCUJAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Commun., 11, 50 (1974)

18. Liav P.F., Bjorkhlm J.E., Phys. Rev. Letters, 34,1(1975)

19. Bonci - Bruevici A.M., Kodovoi V.A., Usp. Fiz. Nauk, 93, 71 (1967)

20. Solomon R., Stenholm S., J. Phys.B., Atom. Molec. Phys., 8 , 1795 (1975)

21. Bjorkholm J.E., Liao P.F., Phys. Rev. Letters, 33, 128 (1974)

22. Bischel W.K., Kelly P.J., Rhodes C.K., Phys Rev. Letters, 34, 300 (1975)

23. Popescu F.M., Preda A.M., Tudorache St., Cristescu C.P., Cone G.F., Sterian P.E.,Lupaşcu A.T. „Aplicaţii ale laserilor" Ed.Tehnică, (1979)

24. Green, R.B., Keller, R.A., Schenck, P.K., Travis, J.C., Appl. Phys, Lett., 29, 727, 1976

25. Popescu D, Pascu M., Collins, C.B.) Johnson B.W., Popescu I., Phys. Rev. A, 8, 1666, (1973)

26. Kenty, C, Phys. Rev., 80, 95, (1950)

27. Meissner, K.W., Miller, W.F., Phys. Rev. 92, 896 (1953)

28. Garscadden, A. Beltzinger, P., Friar, E.M., J.Appl. Phys., 35, 3432, 1964

29. Seifert F., Proc. I.E.E.E. 53, 1657 (1965)

30. Penning, F. M., Physica, 8, 137, 1928

31. Freiberg, R.J. Weaver, L. A., J. Appl. Phys, 38, 250 (1967)

32. Carswell, A.I.,Wood, J.I., J.Appl. Phys., 38, 3028 (1967)

33. Skolnick, M.L., I.E.E.E. J.Quant. Electron.) Q E - 6, 139 (1970)

34. Kopeika, N.S., Rosenbaum, J., Kastner, R., Appl. Opt., 15. 1610 (1976)

35. Smyth, K.C., Keller, R.A., Crim, F.F., Chem. Phys. Lett., 55, 743, 1978

36. Katayama, D.H., Cook, J.M., Chem. Phys. Lett, 62, 542, (1979)

37. Jackson, D.J., Arimondo, E., Lawler, J.E., Hänsch, T.W., Opt. Commun., 33, 51, (1980)

38. Schenck, P.K., Smyth, K.C., J.Opt. Soc. Am., 68, 626, (1978)

39. Turk, G.C., Travis, J.C., O'Haver, T.C., Analyt. Chem., 51, 2408 (1979)

40. Feldman, D., Opt. Commun., 29, 67, (1979)

41. Goldsmith, J.E., Smith, A.V., Opt.Commun., 32,403, (1980)

42. Lawler, J.E., Fergusan, A.T., Phys.Rev.Lett., 42, 1045 , (1979)

43. Pepper, D.M. I.E.E.E., H.Quant. Electron., Q E - 14, 971, (1978)

44. Keller, R.A.,Engleman, R., Zalewski, E.F.J. Opt. Soc. Am., 69, 738, (1979)

45. Erez, G., Lavi, S., Miron, E., I.E.E.E. H.quant.Electron, Q.E.-15, 1328, (1979)

46. Lawler, J.E., Phys. Rev., A. 22 , 1025, (1980)

47. Iova I. "Spectroscopie şi laseri", Univ.Bucureşti,(1984)

48. Iova I., Popescu - Iovit T., Toader E., "Bazele spectroscopiei plasmei". Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, (1987)

49. P escu F.M., Preda A.M., Cristescu C.P., Cone G.F., Sterian P.E., Lupaşcu A.F., "Probleme rezolvate de fizica laserilor" Ed.Tehnică, Bucureşti, (1975)

50. Pop V. "Optica", Universitatea Iaşi, 1986

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

C U P R I N S

Pag.

CAP.I. CARACTERISTICI GENERALE ALE NIVELURILOR DE ENERGIE

§.1. Niveluri de energie degenerate şi nedegenerate 1

§.2. Intensităţi în spectre. Probabilităţi de tranziţie 3

§.3. Radiaţia de dipol 8

§.4. Tăriile oscilatorilor 12

§.5. Metode de determinare a probabilităţilor de tranziţie şi tăriei oscilatorilor . . 23

§.6. Cîteva precizări în legătură cu intensitatea liniilor spectrale 27

§.7. Intensităţi în spectrele moleculare . . . 29

CAP.II. CARACTERIZAREA STARILOR ENERGETICE DE ROTATIE SI OSCILATIE ALE MOLECULELOR BIATOMICE SI POLIATOMICE LINIARE 34

§.8. Configuraţia de echilibru a sistemelor atomice şi proprietăţile lor de simetrie 34

§.9. Formele de mişcare în molecule. Definirea energiei moleculei şi principalele tipuri de spectre moleculare 44

§.10. Sensul fizic al regulilor de selecţie în cazul tranziţiilor de dipol electric. . . 49

§.11. Legităţi generale în spectrele de rotaţie 54

§.12. Spectrele de rotaţie ale moleculelor poliatomice 59

§.13. Legităţi generale în spectrele de oscilaţie-rotaţie 62

BCU Cluj / Central University Library

Pag.

CAP.III. SPECTRELE DE OSCILATIE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE 76
§.14. Alegerea coordonatelor de vibraţie 76
§.15. Metoda generală de rezolvare a problemei privind vibraţiile normale ale moleculelor 80

CAP.IV. SPECTRE ELECTRONICE MOLECULARE 93
§.16. Explicarea distribuţiilor de intensităţi în spectrele electronice cu ajutorul principiului lui Franck-Condon 93
§.17. Benzile electronice de absorbţie şi emisie ale moleculelor complexe . .104

CAP. V. LASERI. NOTIUNI GENERALE 120
§.18. Fenomenul de absorbţie şi coeficientul de amplificare a unui semnal slab 120
§.19. Realizarea inversiei de populaţie . .127
§.20. Legătura inversă optică. Rezonatorul laser 134
§.21. Formarea fasciculului în rezonator. Condiţia de stabilitate 141
§.22. Modurile longitudinale de oscilaţie ale radiaţiei laser 144
§.23. Modurile de oscilaţie longitudinale-transversale ale radiaţiei laser . .149
§.24. Punerea în evidenţă a tipurilor de moduri de oscilaţie ale radiaţiei laser 151

CAP.VI. SPECTROSCOPIA MULTIFOTONICA 153
§.25. Consideraţii generale 153
§.26. Mecanismul excitării bifotonice . . 155
§.27. Natura stărilor energetice finale şi intermediare în procesele bifotonice 163

BCU IAŞI CENTRUL VECHI LIBRARY

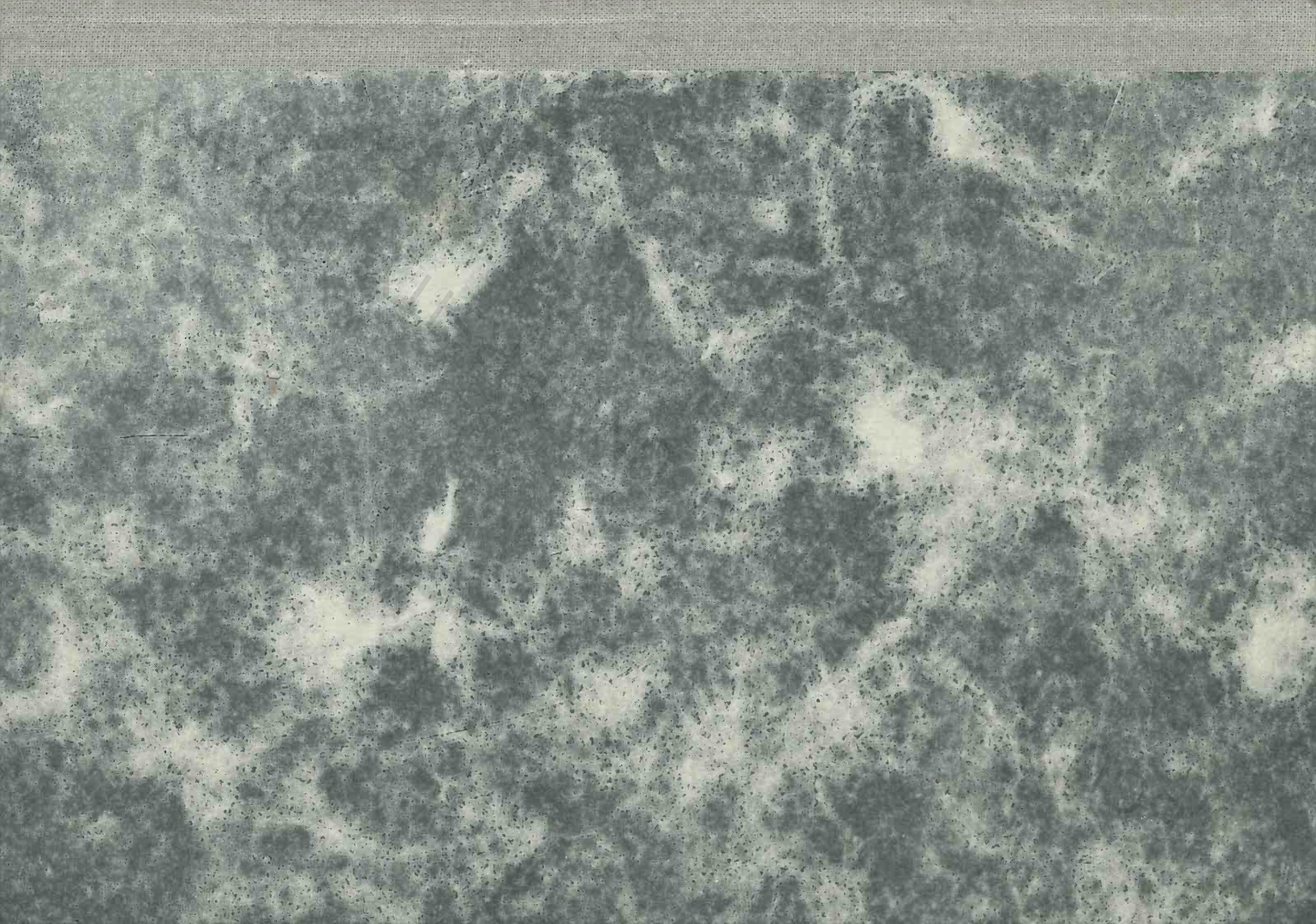
Antonela Fam. Bîrsu 51863
14539
Gottliebe

§.28. Unele proprietăţi spectrale ale proceselor bifotonice 169
§.29. Spectroscopia multifotonică fără lărgire Doppler 176

CAP.VII. SPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA 184
§.30. Consideraţii generale 184
§.31. Interpretarea fizică a efectului optogalvanic 190
§.32. Aplicaţii ale detecţiei optogalvanice în spectroscopia de medie rezoluţie 193
§.33. Spectroscopia optogalvanică fără efect Doppler 197
§.34. Aplicaţii analitice ale detecţiei optogalvanice 201

BIBLIOGRAFIE..... 204

Interact rad Laser cu supr.
1. Met spectrale de anal semicantit
schema optică a stiloscopului
2. Spectrograful cu prismă
3. Det Eul a lin spectrale factor de contrast

CENTRUL DE MULTIPLICARE AL
UNIVERSITATII "AL.I.CUZA" IASI
cd = 392
Tiraj = 176

Biblioteca de fizică
PROVENIENTA acu
Preţul lei 11
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY